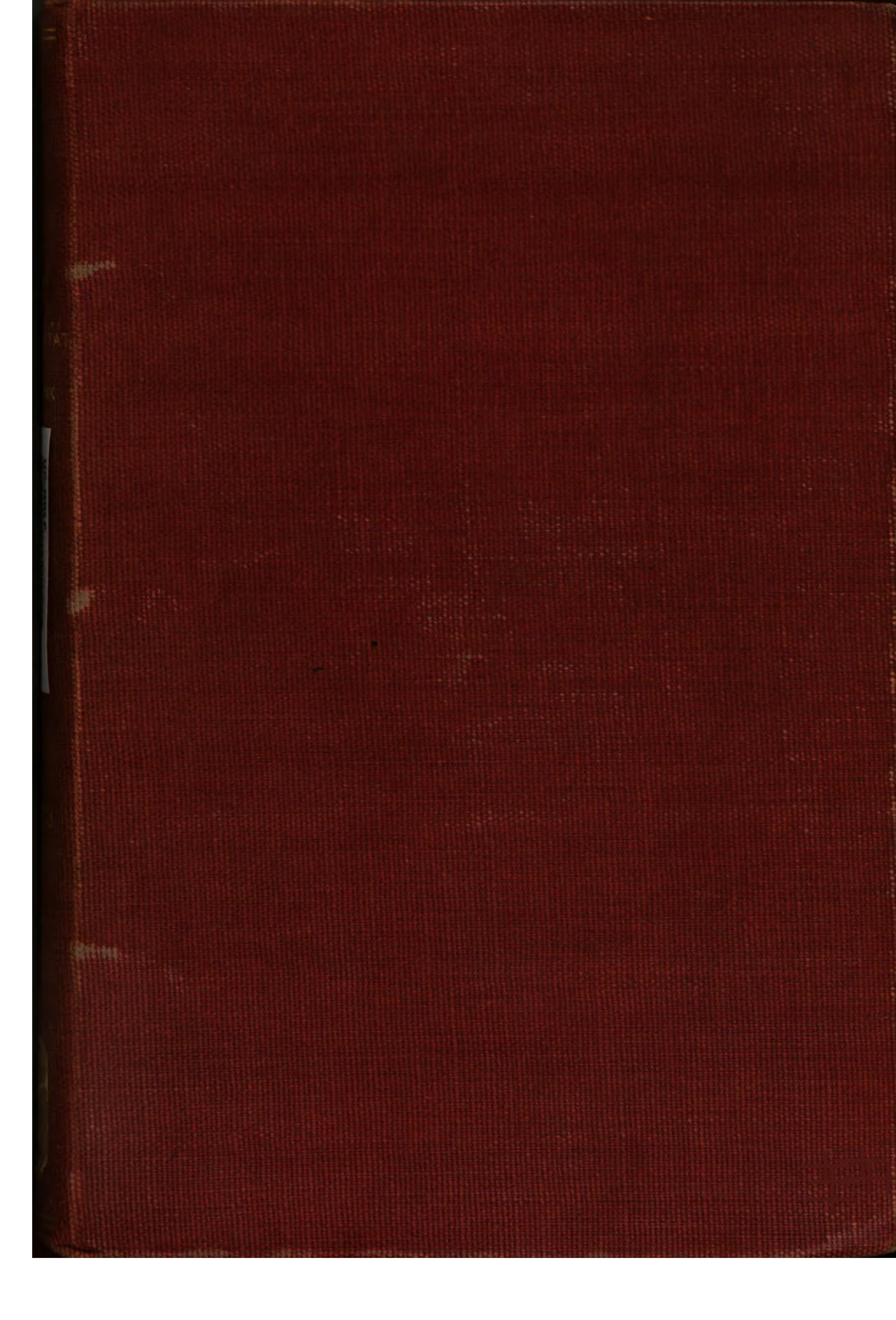
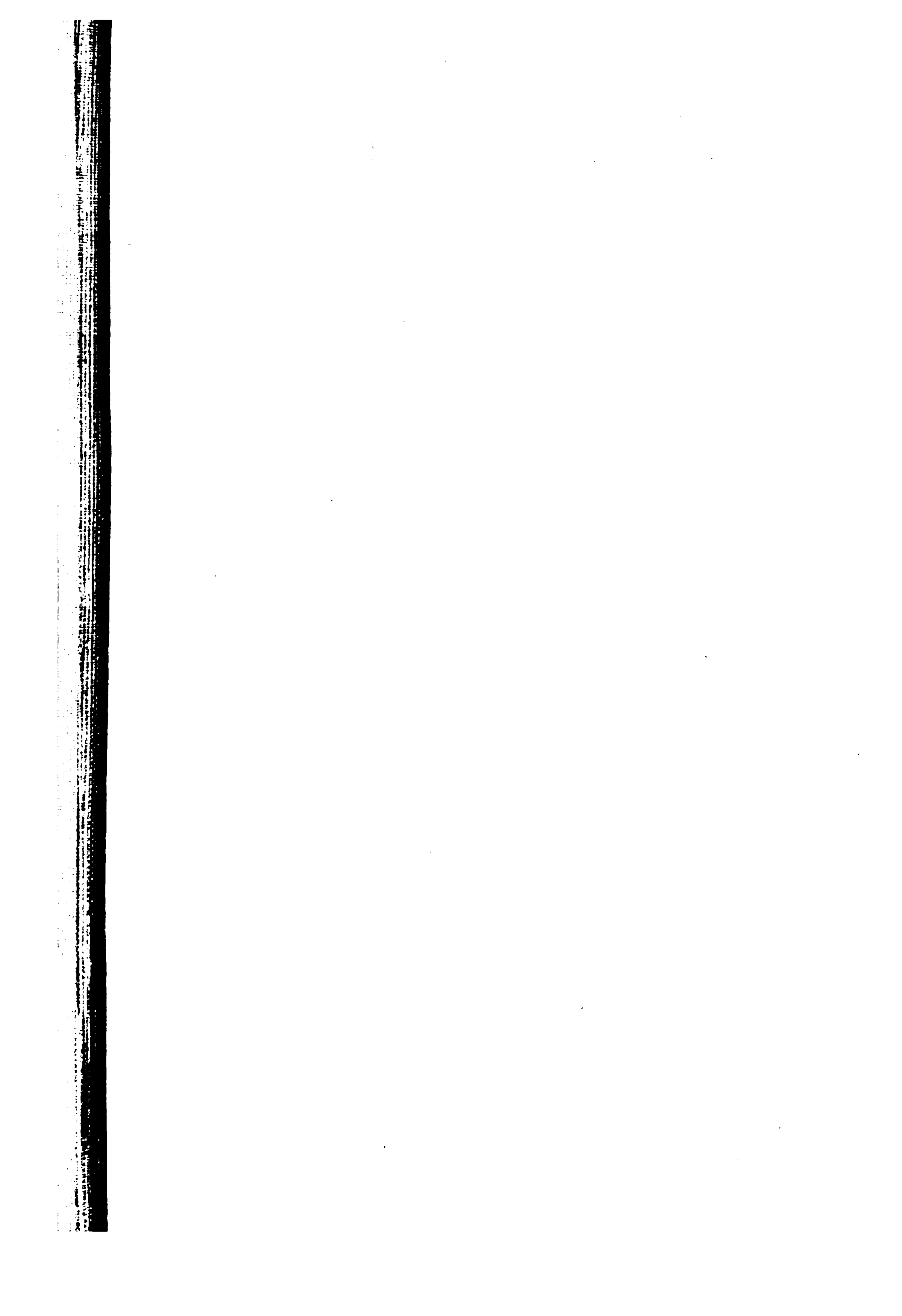




Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

BEGRÜNDET VON JOHANNES STARK

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (München)

herausgegeben

von

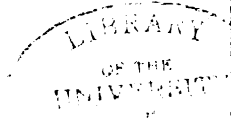
R. Seeliger

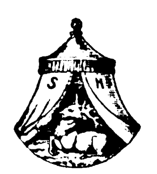
Greifswald

Neunzehnter Band — 1. Heft

No. 73

Ausgegeben am 4. August 1922



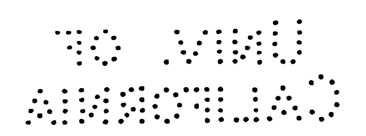


LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1922

Schriftleitung: Professor Dr. R. Seeliger in Greifswald, Loitzerstr. 43/44.



Inhalt.

Bücher-Besprechungen.

Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich. 4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 250 Mark für das Inland und nach dem jeweiligen Valutastande für das Ausland. Bezugspreis bei unmittelbarer Zusendung im Inland M. 270.—, im Ausland nach dem jeweiligen Valutastande.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Begründet von Johannes Stark

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (München)

herausgegeben

von

R. Seeliger

Greifswald

Neunzehnter Band

1922

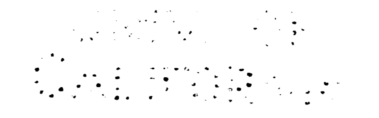
Mit 21 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1923

Printed in Germany.

Druck von August Pries in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

19. Band. Jahrgang 1922. Heft 1.

Valenztheorien der organischen Chemie.

Von F. Henrich.

(Mit 2 Figuren.)

Der augenblickliche Zustand der Valenztheorie in der Chemie und speziell der organischen Chemie ist kein einheitlicher. Er ist hervorgegangen aus dualistischen Ansichten, die sich Anfang des vorigen Jahrhunderts zu einer unorganische wie organische Verbindungen umfassenden elektrostatischen Theorie (von Berzelius aufgestellt) verdichteten. Im Laufe der Entwickelung der organischen Chemie ließ sich diese Theorie in der ursprünglichen Form nicht halten und aus dem Kampfe der organischen Chemiker ging eine neue Theorie hervor, die man die unitarische nannte, weil sie den elektrochemischen Gegensatz bei der Vereinigung von Atomen allmählich ganz aus dem Spiele ließ und sich die Planetensysteme für den Bau der Moleküle zum Vorbilde nahm. In dieser Theorie entwickelte sich allmählich der Begriff der Wertigkeit oder Valenz, der, anfangs nur ein Zahlenbegriff, nach und nach zur Vorstellung einer Kraft wurde, die magnetismusartig an den Atomen wirkt und sie dadurch zu chemischen Verbindungen zusammentreibt. Nach den meist gebrauchten Vorstellungen wirkt die Valenzkraft an vielen Atomen in a priori getrennten, ja räumlich gerichteten Anteilen und noch heute werden außer ein- die mehrwertigen Elemente in der chemischen Formulierung angenommen. Aber schon zu Anfang der achtziger Jahre zeigte A. Claus[1]), daß es naturgemäßer ist die Valenz nicht als a priori schon geteilte, sondern anfänglich als Ganzes wirkende Kraft anzusehen, die sich erst teilt, wenn sich mehrere Atome miteinander verbinden, wobei verschiedenartige Atome keineswegs gleiche Mengen Valenzkraft eines Zentralatoms zu beanspruchen brauchen. Diese zuerst nicht beachtete Ansicht von Claus wurde von A. Werner weiter ausgebildet, der sie in den neunziger Jahren seiner Theorie der komplexen Verbindungen zugrunde legte und dann 1906 noch einmal experimentell zeigte, daß einfache wie mehrfache Bindungen durchaus wechselnde Affinitätswerte zeigen

1) Ber. der Deutsch. chem. Ges. 14, 432, 1881.

können, eine Ansicht, zu der die Entwickelung der Thieleschen Theorie von der Partialvalenz auch führen mußte. Neben diesen auf unitarischer Basis aufgebauten Theorien kamen allmählich dualistische elektrochemische wieder auf, ohne allerdings eine beherrschende Stellung zu erlangen. G. Bodländer und besonders R. Abegg haben die alte elektrochemische Theorie Berzelius' in moderner und mehr quantitativer Form wieder aufleben lassen und aus den neu aufkommenden Ansichten über die Konstitution der Atome sind naturgemäß auch Valenztheorien auf dualistischer elektrischer Basis entstanden. Wir wollen sie, soweit sie Anwendung auf Probleme der organischen Chemie gefunden haben, hier besprechen, müssen uns aber mangelnden Raumes wegen kurz fassen.

Der heutige Zustand unserer chemischen Theorien hat sich aus Ansichten entwickelt die Lavoisier äußerte. Er hatte den Sauerstoff in den Mittelpunkt aller chemischen Betrachtungen gerückt und studierte die Rolle, die er in den chemischen Verbindungen spielt. Was mit ihm verbunden war, nannte er das Radikal und klassifizierte die Verbindungen des Mineral- und Tier- und Pflanzenreichs so, daß er annahm, erstere enthielten ein einfaches, letztere ein mehr oder weniger kompliziertes Radikal. Die einfachsten Sauerstoffverbindungen ließen sich wieder in säure- und basenbildende einteilen, die Gegensätze zueinander zeigten und sie beim Mischen unter Salzbildung ausglichen. So waren die Anfänge der theoretischen Betrachtungen bereits dualistisch.

Auf Grund der Gesetze von den einfachen und multiplen Proportionen entstand bald darauf die Atomtheorie, die von nun an dauernd die Ansicht verdrängte, daß die Materie den Raum stetig erfülle und an deren Stelle die heute allgemein gültige setzte, daß sie aus gegenseitig voneinander getrennten Teilchen, eben den Atomen besteht. Dalton nahm 1. an, daß die Elemente aus Atomen gleicher Größe bestehen und 2. daß die Atome verschiedener Elemente sich miteinander in möglichst einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen. Die Ursache, welche es bewirkt, daß die Atome, die man sich anfangs als Kugeln dachte, sich vereinigen, nannte man chemische Verwandtschaft oder Affinität und sah sie als eine Kraft an, die man schon früh in die Atome hinein verlegte. Eine große Anzahl von Hypothesen hat sich mit der Natur der chemischen Verwandtschaft beschäftigt, ohne daß bis heute eine allseits befriedigende Lösung gefunden wurde. Es hat aber die Entwickelung der Frage eine Anzahl von Gesichtspunkten zutage gefördert, die viel zur Klärung des Problems beigetragen haben.

Schon bald nach der Aufstellung der Atomtheorie hat J. J. Berzelius (in Gemeinschaft mit Hisinger) auf Grund derselben seine berühmte elektrochemische Theorie aufgestellt. Man hatte schon früh den nahen Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen erkannt. Wie beim Ausgleich entgegengesetzter Elektrizitäten Wärme- ja Lichtentwickelung auftritt, so auch bei chemischen Vorgängen. Nach erfolgtem Ausgleich waren hier wie dort die Gegensätze neutralisiert. Der elektrische Vorgang war ohne Zweifel dualistisch und chemische Vorgänge wie die Neutralisation von Säure und Basis forderten eine Erklärung auf Grund des Ausgleichs zweier Gegensätze geradezu heraus. Berzelius nahm darum an, daß die Atome von vorneherein elektrische Ladungen haben, die er sich in Polen gewissermaßen konzentriert dachte. Wie nun elektrisch verschieden geladene Körper sich anziehen und ihre Elektrizitäten bei der Berührung ausgleichen, so suchen auch entgegengesetzt geladene Atome einander zu nähern und sich unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten chemisch zu verbinden. Sauerstoff z. B. vereinigt sich deshalb so leicht mit Natrium, weil die Atome des ersteren viel freie negative Elektrizität, die des letzteren viel positive enthalten, die sich gegenseitig anziehen. Dem entstehenden Natriumoxyd bleibt aber noch überschüssige positive Elektrizität, offenbar weil die negative des Sauerstoffs nicht hinreichte, um alle positive des Natriums zu neutralisieren. Die Atome der verschiedenen Elemente haben also nicht gleich viel freie Elektrizität, sondern die einen mehr, die anderen weniger. Berzelius ordnete sie in eine Reihe, welche mit dem Sauerstoff begann, dann folgten Schwefel, Stickstoff und die anderen in allmählichem Übergang zu den elektropositiven, die mit Natrium und Kalium schlossen. Den Kohlenstoff rechnete Berzelius zu den stark elektronegativen Elementen.

In dieser elektrochemischen Reihe des Berzelius' folgte auf den elektronegativsten Sauerstoff unmittelbar der Schwefel. Aber die beiden stärkst elektronegativen Elemente zeigen eine ungewöhnliche starke Verwandtschaft zueinander. Um diese zu erklären, nimmt Berzelius an, daß jedes Atom zwei Pole hat, einen elektropositiven und einen elektronegativen. Stets überwiegt aber der eine an Stärke den anderen und bewirkt dadurch, daß das betreffende Atom „spezifisch unipolar" ist. Das Verhältnis der Elektrizitäten an den Polen eines Atoms gibt dann offenbar die Größe der den Atomen anhängenden Kraft an. Wenn nun der elektronegative Sauerstoff sich eher mit dem elektronegativen Schwefel zu z. B. SO_3 als mit manchen elektropositiven

Elementen, z. B. Blei vereinigt „so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine größere Menge negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs als der positive Pol des Bleis zu neutralisieren vermag". Wie bei der Vereinigung von Natrium mit Sauerstoff zu Natriumoxyd in letzterer Verbindung positive Elektrizität übrig blieb, so besitzt SO_3 naturgemäß eine bedeutende Menge freier negativer Elektrizität und infolge der freien Elektrizitäten können sich diese zusammengesetzten Verbindungen wieder zu einer chemischen Verbindung in unserem Falle $SO_3 \cdot Na_2O$ vereinigen. Kurz nach Berzelius sind alle chemischen Verbindungen „binär gegliedert", d. h. durchgehends aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt, die durch ihren elektrochemischen Gegensatz vereinigt werden. Nach Berzelius besteht das schwefelsaure Natrium nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium, sondern aus (anhydrischer) Schwefelsäure SO_3 und Natriumoxyd, die ihrerseits wieder aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandteil zusammengesetzt sind.

Da die Grundgesetze der Vereinigung in der unorganischen wie organischen Chemie die gleichen waren, so übertrug Berzelius seine dualistische elektrochemische Theorie auch auf die Produkte des tierischen und pflanzlichen Organismus. In der unorganischen Natur sollten dann alle oxydierten Körper ein einfaches, in der organischen ein zusammengesetztes Radikal mit Sauerstoff verbunden enthalten.

Anfangs bewährte sich die Berzeliussche Radikal-Theorie auch in der organischen Chemie ausgezeichnet und die berühmten Untersuchungen von Liebig und Wöhler über das Radikal der Benzoësäure, die den Anstoß zu der mächtigen Entwickelung der organischen Chemie gaben, sind auf ihr basiert. Bald aber kamen Beobachtungen, die mit einer konsequenten Durchführung der Theorie auf die Dauer unvereinbar waren. Dumas und seine Schüler fanden nämlich, daß wasserstoffhaltige organische Verbindungen bei der Behandlung mit Chlor ihren Wasserstoff sukzessive als Salzsäure verlieren und Chlor dafür in das Radikal aufnehmen. Zuerst Laurent und dann Dumas kamen durch ihre Versuche zu der Auffassung, daß dabei eine Vertauschung von Wasserstoff mit Cl oder wie man bald sagte eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfinde, daß das Chlor an diejenige Stelle im Molekül eintritt, die vorher der Wasserstoff innehatte, ja daß dann das Chlor gewissermaßen die Rolle des Wasserstoffs im Molekül spielt. Das war mit der Berzeliusschen elektrochemischen Theorie unvereinbar. Es war danach unmöglich, daß das stark elektronegative Chlor den elektropositiven Wasserstoff ersetzen,

ja die gleiche Rolle spielen konnte wie er. Es entbrannte ein mit Heftigkeit geführter Streit und als sich zeigte, daß die substituierten Verbindungen wie Trichloressigsäure wirklich große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten mit den nicht substituierten wie Essigsäure haben, setzten die französischen Forscher der dualistischen elektrochemischen Theorie des Berzelius eine neue entgegen, bei der die Elektrizität als vereinigende Kraft der Atome ganz aus dem Spiele blieb. Die chemischen Verbindungen werden danach einem Planetensystem verglichen, in dem die Atome durch die Affinität zusammengehalten werden. Sie können mehr oder weniger zahlreich, einfach oder zusammengesetzt sein, in der Konstitution der Körper spielen sie dieselbe Rolle wie in unserem Planetensystem Mars oder Venus oder die Erde mit ihrem Mond und Jupiter mit seinen Trabanten. Wird in einem solchen System ein Teilchen durch das einer anderen Art ersetzt, so bleibt das Gleichgewicht und damit der Typus erhalten. Je nachdem die vertauschten Atome oder Atomgruppen sich mehr oder weniger glichen, zeigten die neuen Verbindungen größere oder geringere Ähnlichkeit mit den ursprünglichen. Diese „unitarische" Theorie ließ die Elektrizität als vereinigende Kraft ganz aus dem Spiele.

So standen sich zwei Theorien gegenüber, deren Anhänger sich eifrigst bemühten die Gegner zu widerlegen. Berzelius, der starr an seiner Ansicht festhielt und den unzweideutig sprechenden Tatsachen keine prinzipiellen Zugeständnisse machen wollte, entfremdete sich so auch ursprüngliche Anhänger und Freunde seiner Theorie. Sie geriet mehr und mehr ins Hintertreffen, besonders als alle Versuche die Radikale als solche wie Elemente zu isolieren, sich als vergeblich bzw. nicht als stichhaltig erwiesen hatten. Man mußte Radikale als Reste, d. i. Atomaggregate definieren, die zwar unverändert aus einem Molekül in ein anderes übergehen können, aber als solche nicht frei isolierbar sind. Mit Hilfe dieses Begriffs gelang es die organischen Verbindungen von einfachen Typen unorganischer Moleküle wie HH, HCl, H_2O, H_3N und später noch H_4C durch Substitution der Wasserstoffatome durch die verschiedensten Radikale abzuleiten und so die große Anzahl der organischen Verbindungen nicht nur leicht zu übersehen und zu klassifizieren, sondern auch noch neue vorauszusagen, die dann daraufhin wirklich gewonnen wurden. So erhob sich die „Typentheorie" allmählich zur beherrschenden und gestattete es auch komplizierte Verhältnisse leicht zu übersehen. Das Wesen einer chemischen Verbindung wurde damals hauptsächlich in der gegenseitigen

Bindung und Gruppierung der Atome ohne Rücksicht auf ihre Natur gesehen. Vergleichbare Moleküle hatten Körper, die im Gaszustande gleiche Volume im Sinne der Avogadroschen Hypothese gaben.

Indem man so die Molekülbauten in ihrer Beziehung zueinander und zu einfachen unorganischen Verbindungen betrachtete, wurde der Blick mehr und mehr von den Bausteinen dieser Moleküle und dem sie verkittenden Mörtel abgelenkt, „im Nebel der Radikale lagen die Atome den Blicken verhüllt“. Da war es das große Verdienst Kekulés, daß er an die Stelle des schematischen Systems der Typentheorie dem Grundsatz wieder Geltung verschaffte, daß man aus der Natur der Atome, die ein Radikal oder eine chemische Verbindung zusammensetzen, den chemischen Charakter der letzteren verstehen müsse. Das gelang ihm dadurch, daß er einen Begriff neu belebte, den besonders Frankland, Kolbe, Erlenmeyer schon als „Sättigungskapazität“, „Basizität“, „Atomigkeit“ ausgebildet hatten und den man später meist „Wertigkeit“ nannte. Dieser Begriff suchte anfangs nur die Tatsache zum Ausdruck zu bringen, daß ein Atom stets nur eine ganz bestimmte, beschränkte Anzahl anderer, z. B. Wasserstoffatome an sich zu fesseln vermag, Sauerstoff zwei, Stickstoff drei, Kohlenstoff vier usw. Kolbe sah in der Wertigkeit nur den Ausdruck für ihr zahlenmäßiges Vereinigungsvermögen, Kekulé dagegen die Zahl von Einzelkräften sogen. Valenzen, die sich von Atom zu Atom gegenseitig absättigen. Das Wasserstoffatom hatte danach ein, das Sauerstoffatom zwei, die Atome des Stickstoffs und Kohlenstoffs drei und vier solcher Einzelkräfte oder Valenzen. Wenn die Atome sich zu Molekülen vereinigen, ziehen sich ihre Valenzen gegenseitig an. Dabei können sich gleichartige Atome ebenso miteinander zu Molekülen vereinigen wie ungleichartige. Der elektrochemische Gegensatz war damit völlig ausgeschaltet. Zwar zeigte 1869 C. W. Blomstrand in seinem Buche „Die Chemie der Jetztzeit“, daß elektrochemische Annahmen zur kausalen Erklärung chemischer Reaktionen unentbehrlich sind, daß sie sich mit den damaligen Anschauungen sehr wohl vereinigen ließen und daß dadurch ein viel vollständigeres und befriedigenderes Bild für das chemische Geschehen auch in der organischen Chemie entstehe. Aber erst ein Menschenalter später hat man die Wahrheit vieler Ausführungen Blomstrands eingesehen. Damals wo die präparativen Ergebnisse im Vordergrunde des Interesses standen, war die Annahme eines elektrochemischen Gegensatzes in der organischen Chemie eher hinderlich als förderlich. Ohne ihn konnte man ohne weiteres annehmen, daß die Kohlenstoffatome u. a. sich kettenförmig auch in

größerer Zahl untereinander mit einer oder mehreren Valenzen binden, daß sie sich zu Ringen, von denen der Benzolring nur ein Einzelfall ist, vereinigen können und es war wirklich überraschend wie viele theoretisch vorhergesehene Möglichkeiten experimentell realisiert wurden. Dazu kam, daß die Entwickelung der Stereochemie in der organischen Chemie Richtlinien für die räumliche Lagerung der Atome in den Molekülen gab und zu der Ansicht führte, daß die vier Kohlenstoffvalenzen (tetraëdrisch) gerichtete Einzelkräfte sind.

Bei der Diskussion der Frage, ob die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleich- oder ungleichwertig sind, wurden freilich vereinzelt Stimmen laut, die es bestritten, daß die Affinität eines Atoms a priori in getrennten Einzelteilen wirkt. Um die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in der organischen Chemie durchführen zu können, hatte Kekulé außer einfachen Bindungen der Valenzen von Atomen auch doppelte, dreifache und ringförmige annehmen müssen. Wenn man nun auch, entgegen dem Augenschein, die mehrfachen Bindungen als schwächer und leichter lösbar ansehen mußte wie die einfachen, so ließen sich doch nach der Einreihung der van t' Hoffschen Ansicht von der Richtung der 4 Kohlenstoff-Valenzen nach den Ecken eines Tetraëders die geometrischen Isomeren, die Ringbildung u. a. in frappanter Weise erklären. Die Kekulésche Formel des Benzols behauptete sich ihren Konkurrenten gegenüber in der überraschendsten Weise und wurde ein Führer durch dies und ähnliche Gebiete, der die Forschung auf viele neue Wege brachte. Eine Abänderung der Kekuléschen Annahmen kam darum nur langsam in die Wege.

Kekulé hatte anfangs angenommen, daß die Wertigkeit der Elemente so unveränderlich ist wie das Atomgewicht. Um die komplizierten Verbindungen erklären zu können, nahm er deshalb zwei Arten von chemischen Verbindungen an. Primär sollten sich Moleküle bilden, die im Dampfzustande beständig sind, die „atomistischen" oder „wahren chemischen Verbindungen". Sie sollten sich sekundär zu „molekularen" zusammenlagern können. Er schrieb deshalb den Salmiak $NH_3 \cdot HCl$, das Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 \cdot 2KCl$ usw. Diese Hypothese wurde zuerst verlassen. Wenn man beim Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auch lange Zeit mit der Annahme konstanter Valenz auskam, beim Stickstoff Phosphor u. a. mußte sie bald verlassen werden. Erst als man besonders durch die Arbeiten A. v. Bayers sich eingehender mit der Eigenart des Benzols und seiner Derivate, mit dem Sauerstoff in seinen Verbindungen usw. beschäftigte wurden die Wege gebahnt, die wesentlich über Kekulés Theorie hinausgingen. Hier schuf die Hypo-

these der Partialvalenzen[1]) neue Verständnismöglichkeiten für den Verlauf mancher chemischer Reaktionen und legte eine Bresche in die Hypothese von der konstanten und in bestimmten Teilen wirkenden Valenz des Kohlenstoffs. Die Entdeckung und Aufklärung des Triphenylmethyls schlug dann die Brücke zu einer Ansicht, die A. Claus bereits 1881 entwickelt hatte, die anfangs nicht beachtet, später die Grundlage für das auf unorganischem Gebiete liegende System A. Werners wurde.

Bei der Diskussion der Frage, ob die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleich- oder ungleichwertig sind, führte 1881 A. Claus[2]) folgendes aus: Wenn das Kohlenstoffatom in Verbindungen wie CH_4, $CHCl_3$, CCl_4 usw. usw., die ihm innewohnende chemische Anziehungskraft in vier Einzelheiten wirken lasse, so wäre es doch eine durchaus willkürliche, ja unnatürliche Hypothese anzunehmen, daß die Energie des Kohlenstoffatoms a priori in vier Teile geteilt sei. Auch in mehrwertigen Atomen müsse man annehmen, daß die ihm zukommende Anziehungskraft ein ihm zugehöriges einheitliches Ganze ist. Erst wenn das Atom mit anderen Atomen in chemische Verbindung tritt, spaltet sich das Ganze je nach dem Wert der letzteren in eine verschiedene (aber begrenzte) Anzahl von Teilen und je nach der Natur derselben in gleich oder verschieden große Teile. In den Verbindungen CO_2 und CS_2 funktioniere die chemische Energie des Kohlenstoffatoms nicht vier- sondern zweiteilig, und zwar in zwei gleichen Teilen. Im COS reagiere sie auch zweiteilig, aber diese Teile wären wegen der verschiedenen Natur der beiden Teile ungleich groß. Diese Ansichten sind später durch A. Werner und durch die Entdeckung der freien Radikale, wie Triphenylmethyl u. a. zu neuem Leben erweckt worden. Damals ging die Forschung auch darüber hinweg.

Kekulé hatte anfangs, wie gesagt, angenommen, daß die Wertigkeit absolut konstant ist; sie sollte so unveränderlich sein wie das Atomgewicht selbst. Um aber auch die komplizierten Verhältnisse erklären zu können, nahm er an, daß sich primär sog. „atomistische" oder „wahre chemische Verbindungen" bilden, die sich sekundär weiter in „molekulare" verwandeln können. Die atomistischen Verbindungen sollten aus Molekülen bestehen, die im Dampfzustand beständig sind, die molekularen sollten dabei in atomistische zerfallen. Er schrieb darum, wie gesagt, den Salmiak $NH_3 \cdot HCl$, das Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 \cdot 2KCl$ usw.

1) J. Thiele, Lieb. Ann. d. Chemie 306, 87, 1899.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 14, 432, 1881.

Indessen hielt sich die Annahme von der Konstanz der Valenz längere Zeit nur beim Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Beim Stickstoff u. a. Elementen wurde sie bald wieder verlassen, da es sich zeigte, daß man die sonst so fruchtbare Kekulésche Theorie auch ohne dies Dogma erfolgreich weiter entwickeln konnte. Anders war es in der unorganischen (und physikalischen) Chemie. Vieles ging auch hier nach Annahme wechselnder Wertigkeit bei den Atomen ganz gut, aber im Gebiet der sog. komplexen Verbindungen kam man so zu Molekülstrukturen, die im Widerspruch mit deren experimentellem Verhalten standen. Hier hat Alfred Werner durch eine nach ihm benannte Theorie Erfolge, die Erscheinungen sachgemäß erklären können.

Liegen die Haupterfolge der Wernerschen Theorie auch auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, so hat es sich doch gezeigt, daß sein System auch auf die organischen Verbindungen übertragbar ist und in neuerer Zeit wird mancher seiner Gedankengänge auf Probleme der organischen Chemie angewendet. Wie bei Claus, so gibt es auch bei Werner keine konstante, in Teilen wirksame Valenz, sondern die Atome teilen sich nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse in die Affinitätskraft, die vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen der Oberfläche anziehend wirkt. So entstehen Verbindungen erster Ordnung. Bei ihnen bleiben aber fast immer an einzelnen Atomen noch Komponenten der Affinität übrig, so daß auch Verbindungen, welche die Strukturchemie als gesättigte anspricht noch Affinität zur Reaktion mit anderen Molekülen übrig haben. Damit können Verbindungen erster Ordnung zu solchen zweiter Ordnung zusammentreten. Werner versucht nun den Aufbau von Verbindungen erster Ordnung zu solchen höherer Ordnung von einzelnen Zentralatomen aus verständlich zu machen und unterscheidet darum zunächst zwischen Haupt- und Nebenvalenzen. Die Hauptvalenzen entsprechen unseren gewöhnlichen Valenzen. Sie vermögen Atome oder Radikale miteinander zu verketten, die entweder als selbständige Ionen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist. Durch Hauptvalenzen können gebunden werden. Cl, Na, NH_2, CH_3, $COOH$ usw. — Die Nebenvalenzen kennzeichnet Werner durch punktierte Linien, z. B. $H_2O\cdots$, $H_3N\cdots$, $ClH\cdots$, $(CN)_2Fe\,\vdots\vdots\vdots$; $(CN)_3Fe\,\vdots\vdots\vdots$ usw. Sie sind es, die die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung bedingen. Ein prinzipieller Unterschied existiert nicht zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, sie werden als verschieden große Komponenten der gleichen Affinitätswirkung ange-

sehen. Übergänge sind darum sehr wohl denkbar, den Hauptvalenzen entsprechen nur stärkere Affinitätswirkungen als den Nebenvalenzen. Denkt man sich nun an ein Zentralatom andere Atome durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden, so können aus räumlichen Gründen nur eine beschränkte Anzahl das Zentralatom berühren. Den Raum, den diese direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome einnehmen, nennt man die erste Sphäre des Zentralatoms und die Zahl der Atome, die in dieser ersten Sphäre gelagert sein können, nannte Werner „Koordinationszahl". Der Maximalwert dieser Koordinationszahl ist abhängig von dem in der ersten Sphäre zur Verfügung stehenden Raum und man erkennt ihn an der Zusammensetzung der konstitutionell sicher gestellten Verbindungen. Bei den meisten Elementen beträgt dieser Maximalwert, kurz die Koordinationszahl genannt, 6, beim Kohlenstoff aber 4. Die Koordinationszahl braucht nun nicht immer erreicht zu sein und in einem solchen Fall spricht man von koordinativ ungesättigten Verbindungen.

Wenn NH_3 und HCl sich vereinigen, so geschieht das so, daß die Nebenvalenzen jedes Moleküls sich einfach anziehen. Da Cl im Chlorammonium denselben (Ionen-)Charakter hat wie in der Salzsäure, so nimmt Werner an, daß sich die eine Nebenvalenz am Wasserstoff des HCl befindet, die andere muß am Stickstoff sitzen. Es hat also einfach eine Anlagerung beider Moleküle stattgefunden $H_3N \cdots HCl$, und Werner nennt darum Verbindungen dieser Art „Anlagerungsverbindungen". Wenn aber z. B. NH_3 mit JCH_3 reagiert, so ist es jetzt das Jodatom, das andere Eigenschaften (Ionencharakter) angenommen hat. Werner schließt daraus, daß es jetzt nicht mehr in der 1. Sphäre an den Kohlenstoff gebunden ist wie im JCH_3, sondern außerhalb derselben. Er formuliert diesen Vorgang wie folgt:

$$H_3CJ + NH_3 = J(H_3C \cdots NH_3).$$

Analog formuliert Werner die Phosphonium-, Arsonium-, Thionium- u. a. Salze. Solche Verbindungen nennt Werner „Einlagerungsverbindungen". Zwischen Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen finden natürlich Übergänge statt. Die Wernersche Theorie hat indessen nur in Teilen der organischen Chemie Fuß fassen können und hier merkte man bald, daß sie in ihrer alten Form selbst die molekularen Verbindungen nicht einheitlich zu erklären vermag. E. Pfeiffer[1]) hat sie darum erweitert. Danach gibt es zunächst Verbindungen, bei denen die Affinität von Einzelatom zu Einzelatom wirkt. Es sind das

1) Zeitschr. anorg. Chemie **112**, 81 ff., 1920.

die gewöhnlichen Verbindungen, die man eben Verbindungen 1. Ordnung nennt. Die Molekularverbindungen, die Verbindungen zweiter Ordnung, können nun in zweifacher Weise zustandekommen, einmal dadurch, daß die Affinitätskräfte von Atomen des einen Moleküls zu solchen des anderen Moleküls wirken. Wir haben so monoatomare Affinitätsfelder. Oder so, daß die Affinitätsfelder mehrerer Atome eines Moleküls als einheitliches Ganzes und nicht einzeln wirken und daß das Affinitätsfeld eines Moleküls sich mit dem eines zweiten Moleküls verbindet. Nach der ersten Art sind die Metallammoniakverbindungen, Hydrate, Doppelsalze und von den anorganisch-organischen Molekülverbindungen die halochromen Verbindungen der Ketone mit Zinntetrachlorid zusammengesetzt. Nach der zweiten Art dürften die Molekülverbindungen zwischen Kohlenwasserstoffen und Chinonen einerseits und Nitroverbindungen andererseits gebildet sein, denn obgleich z. B. Hexamethylbenzol sechs ungesättigte Kohlenstoffatome enthält, addiert es nur ein Molekül Tetrachlorchinon und auch sonst ist trotz vieler ungesättigter Atome im Kohlenwasserstoff- und Chinonrest das Verbindungsverhältnis meist 1:1 seltener 1:2 oder 2:1.

Zwischen den Molekülverbindungen mit beiderseitig monoatomaren und polyatomaren Valenzfeldern ist nun auch ein Übergangsglied denkbar, bei dem monoatomare durch polyatomare Valenzfelder abgesättigt werden. Sie dürften bei den Chinhydronen-Verbindungen von Chinonen mit nicht chinoiden Benzolderivaten vorhanden sein:

$O \cdot C_nH_m$ ... O und $O \cdot C_nH_m$ ... $O \cdot C_nH_m$

Hier sättigen die monoatomaren Affinitätsfelder der Carbonyl-Sauerstoffatome, die polyatomaren Affinitätsfelder der ungesättigten Kohlenstoffatome des benzoiden Anteils ab.

Während sich bei den anorganischen und anorganisch-organischen Molekülverbindungen koordinativ höherwertige (4-, 6-, 8-wertige) Zentralatome ausbilden, um die sich die Atome bzw. Atomgruppen nach einfachen raumgeometrischen Prinzipien ordnen, treffen wir bei den rein organischen Molekülverbindungen fast nie Koordinationszentren an. Hier herrschen, wie gesagt, die einfachsten Verbindungsverhältnisse für Moleküle (1:1, 1:2 und 2:1) und Pfeiffer erklärt das durch die

Annahme, daß beim Kristallaufbau der Molekülverbindungen, z. B. AB entweder der ganze Komplex AB oder häufiger noch A und B für sich Koordinationszentren sind. So kann man verstehen, daß wenn die organischen Moleküle im allgemeinen koordinativ gleichwertig sind, d. h. die gleiche Koordinationszahl besitzen, die organischen Molekülverbindungen im kristallinischen Zustand meist die einfachste Zusammensetzung haben. Setzt sich eine Molekülverbindung AB aus den Molekülen A und B zusammen, so haben wir in den Kristallen die ineinandergeschachtelten Radikale $[AB_6]$ und $[BA_6]$ oder auch $[AB_8]$ und $[BA_8]$, was einem Molekularverhältnis der Komponenten von 1:1 entspricht.

Eine neuere Entwickelung hat unter Vermeidung des Koordinationsbegriffs bei Triphenylmethanderivaten den ursprünglichen Clausschen Gedanken experimentell stützen können:

Im Jahre 1900 erhielt Gomberg durch Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan einen farblosen Körper, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3CCl \\ (C_6H_5)_3CCl\end{matrix} + \begin{matrix}Cu \\ Cu\end{matrix} = Cu_2Cl_2 + \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ | \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix}$$

auf Hexaphenyläthan hinwies. Der Körper war aber so reaktionsfähig, daß schon Gomberg auf den Gedanken kam, daß in ihm das Radikal Triphenylmethyl vorliege. Die physikalisch-chemische Untersuchung des Körpers ergab dann, daß er sich in manchen Lösungsmitteln farbig löst und daß diese Lösungen Werte für das Molekulargewicht geben, die zwischen der Molekulargröße des Triphenylmethyls und Hexaphenyläthans liegen. Es konnten denn auch in der Lösung zwei Körper, ein farbloser bimolekularer und ein farbiger monomolekularer, nachgewiesen werden, die leicht ineinander übergehen und in Lösungen sich in einem Gleichgewicht befinden:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C,$$

das z. B. von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur der Lösung abhängig ist. Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, Temperaturerniedrigung nach links.

Als W. Schlenk[1]) und seine Mitarbeiter nun noch andere Derivate des Triphenylmethyl darstellten, zeigte sich eine merkwürdige Gesetzmäßigkeit. Bei der Behandlung mit Kupfer gaben von den Verbindungen:

1) Lieb. Ann. **394**, 178.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CCl, \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CCl \text{ und } \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CCl.$$

I II III

I und II farblose Verbindungen, nämlich bimolekulare Äthanderivate, III aber ein tiefviolettes Tri-biphenylmethyl, das nach der Molekulargewichtsbestimmung monomolekular war und ein starkes ungesättigtes Verhalten zeigte. In Lösungen wurden aber auch die Körper aus I und II partiell in die Derivate mit dreiwertigem Kohlenstoff gespalten und zwar der Körper aus II mehr als der aus I, I aber wieder mehr als Hexaphenyläthan. Wir haben sonst bei dem Gleichgewicht:

$$\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \\ Ar_3 \end{matrix} \Big\rangle C - C \Big\langle \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \\ Ar_3 \end{matrix} \rightleftarrows 2 \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \\ Ar_3 \end{matrix} \Big\rangle C$$ [1]

ceteris paribus eine solche Verschiebung, daß für $Ar_1 = Ar_2 = Ar_3 = C_6H_5$ nur 10 Proz. Triphenylmethyl gebildet werden, bei $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$ und $Ar_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4$ etwa 15 Proz., bei $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4$ schon 80 Proz. und bei $Ar_1 = Ar_2 = Ar_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4$ aber 100 Proz.

Schlenk schließt daraus, daß bei der Verbindung von drei Biphenylresten mit einem Zentralkohlenstoffatom zum Tribiphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$ und analog bei der Verbindung von zwei Biphenylresten und einer Nitrogruppe mit einem gleichen Kohlenstoffatom zum Tetrabiphenyldinitroäthan:

$$\begin{matrix} (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \\ O_2N \end{matrix} \Big\rangle C$$

zum Diphenylnitromethyl, die Affinität der Zentralkohlenstoffatome durch die Bindung der Biphenylreste und der Nitrogruppe so stark in Anspruch genommen wird, daß zur gegenseitigen Bindung von zwei solchen Zentralkohlenstoffatomen zu einem Äthanderivat nicht mehr hinreichend Valenzkraft übrig bleibt. Bei den anderen oben aufgeführten Körpern wird die Valenzkraft der Zentralkohlenstoffatome weniger stark in Anspruch genommen. Sie vermögen sich noch gegenseitig zu Äthanen zu verbinden, aber diese Äthanderivate werden bereits in Lösungen partiell dissoziiert.

Alles das ist mit a priori quantenhaft geteilten Valenzen weniger leicht zu erklären als mit der Annahme von anfangs ungeteilter Atom-

1) Ar = aromatischer Rest hier = C_6H_5 oder $C_6H_5C_6H_4$—.

affinität, die zur Bindung von drei $C_6H_5 \cdot C_6H_4$-Gruppen so viel Affinität abgeben kann, daß zur Bindung einer vierten Gruppe nichts mehr übrig bleibt.

Ist so zweifellos wertvolles Neuland gewonnen worden, so haben doch die vorgetragene wie die Koordinationslehre auch ihre Schwächen[1]) und beide haben den elektrischen Gegensatz, der doch nach der neuesten Entwickelung unserer Kenntnis von der Konstitution der Atome eine Rolle spielen muß, nicht in ihr System aufgenommen. — Nach dem Siege der unitarischen Theorie verschwanden seinerzeit die dualistischen elektrochemischen Anschauungen fast ganz aus den chemischen Betrachtungen besonders der organischen Chemie. Es blieben höchstens Reste in der Nomenklatur vorhanden. Als dann aber die Theorie der elektrolytischen Dissoziation entstand, und sich als sehr anwendungsfähig auf Affinitätsprobleme erwies, kam auch ein wichtiger Versuch auf, die Valenz elektrisch zu deuten und zwar durch die Theorie der Elektroaffinität von Abegg und Bodländer.

Diese beiden Forscher knüpfen an die Verwandtschaft der Atome zur Einheit der chemischen Ladung, zum Elektron, an und nennen diese (meßbare) Größe Elektroaffinität. Um Atom- und Molekularverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachten zu können, nehmen sie bei jeder Atomart eine Maximalvalenz an, die freilich nicht immer erreicht zu sein braucht. Die Valenz eines Elements kann je nach den Bedingungen variieren und sie variiert desto stärker, je verschiedener die ihm entgegenstehenden Atome sind. Ein Maß für diese Verschiedenheit haben wir eben in der Elektroaffinität. Sie läßt sich nach dem periodischen System leicht übersehen und erreicht ihre extremsten Unterschiede in den Endgliedern der Horizontalreihen dieses Systems.

I	II	III	IV	V	VI	VII	Gruppe des period. Systems
+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	— 3	— 2	— 1	Normalvalenzen
— 7	— 6	— 5	— 4	+ 5	+ 6	+ 7	Kontravalenzen

Die Valenz für Ionenladung nennen Abegg und Bodländer Elektrovalenz und sie suchen alle Affinitätsäußerungen auf die Wirkung entgesetzter Elektrovalenzen zurückzuführen. Jedes Element besitzt sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz, die sich bei allen

1) s. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 309, 1920.

Elementen zur Zahl 8 summieren. Die Elektrovalenz der Elemente ist also polar. Je nachdem die positiven oder die negativen Maximalvalenzen vorherrschen, spricht man von Normal- und Kontravalenzen. Normalvalenzen heißen die an Zahl geringeren, an Wirkungswert aber stärkeren positiven oder negativen Valenzen, Kontravalenzen die anderen. Die positive Maximalvalenz entspricht dabei der Gruppennummer des periodischen Systems. Die Verteilung der Elektrovalenzen ist darum die folgende: Wir sehen in den ersten und letzten Gruppen die Pole stark ausgeprägt. Nach der Mitte des Systems zu nähern sich aber die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen mehr und mehr in ihrer Zahl und Stärke. Dadurch können die Atome sich vielseitiger verbinden und gerade der Kohlenstoff gehört der Gruppe an, in der Normal- und Kontravalenzen in gleicher Zahl vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist er nach Abegg auch in so hohem Maße befähigt sich mit sich selbst zu verbinden und in der Lage sowohl den positiven Wasserstoff, ja sogar Metalle, als auch negative Elemente, wie Halogene, Sauerstoff usw., zu binden. Im $Zn\ (CH_3)_2$ fungiert die Methylgruppe negativ, im $ClCH_3$ aber positiv. Wenn aber von den 8 Valenzen, die der Kohlenstoff nach dieser Theorie hat, sich nur 4 betätigen, so liegt das nach Abegg daran, daß wenn sich eine positive Elektrovalenz sättigt, eine negative so gut wie völlig oder großenteils ausgeschaltet wird.

In welcher Art ist nun die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen zu denken? Da es nach der Existenz von H_3CHal und $Zn\ (CH_3)_2$ möglich ist, daß die Methylgruppe in beiden Verbindungen entgegengesetzt polare Funktionen ausübt, so ist es auch denkbar, daß eine gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome zweier polar entgegengesetzter Methylgruppen zu Äthan stattfinden kann.

Wenn aus Äthan und Chlor Chloräthyl $CH_3CH_2 \cdot Cl$ gebildet wurde, so muß das chlorierte Kohlenstoffatom mehr zur Entwickelung einer negativen Valenz geneigt sein, als das andere Kohlenstoffatom. Es spielt daher im Molekül die Rolle eines negativ geladenen Atoms und veranlaßt das nicht chlorierte Methyl-Kohlenstoffatom eine positive Valenz zu seiner Bindung zu verwenden. Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$ entsteht vorzugsweise $CH_3 \cdot CHCl_2$. Das neu eintretende Chlor tritt also an das gleiche Kohlenstoffatom wie das alte, hat das Kohlenstoffatom offenbar noch weiter zur Betätigung von positiver Valenz ihm gegenüber veranlaßt und gezwungen noch begieriger negative Valenz an das Nachbaratom zu verwenden. So

folgert Abegg aus der unsymmetrischen Substitution die Tendenz der Atome sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden. Da sich nun die Verbindung $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 Br$ in $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$ umlagert und die Addition von $HHal \cdot$ an ungesättigte Verbindungen wie $CH_3 \cdot CH{=}CH_2$ stets so erfolgt, daß sich $CH_3 \cdot CHHalCH_3$ bildet, so kann man dies Resultat als eine Folge der gleichen Tendenz ansehen. Negativ substituierte Kohlenstoffatome (mit OH, Hal, NO_2COOH usw.) benutzen zur Bindung an andere Kohlenstoffatome negative Valenzen und veranlassen die unsubstituierten Verbindungen zur Bestätigung positiver Valenzen ihnen gegenüber. Die Polarität der Kohlenstoffvalenzen ist also abhängig von der Polarität der bereits in Anspruch genommenen Valenzen.

Selbstverständlich wird die Methylgruppe CH_3 mit Vorliebe positive Valenz betätigen, weil 3 positive Wasserstoffatome entsprechend negative Valenz vom Kohlenstoffatom beanspruchen, die Methylengruppe wird schon geneigter sein auch negative Valenz zu betätigen, denn hier wirken nur zwei Wasserstoffatome und das stimmt mit der Erfahrung überein. Überhaupt, je weniger Wasserstoffatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, je weniger negative Valenz ihm von dieser Seite abverlangt wird, desto leichter kann es nach anderer Seite hin noch negative Valenz betätigen. Das ist wohl der Grund, warum in den Carbiden und Salzen des Acetylens die Metallatome sich befinden.

Es vermögen also Elemente oder Radikale von ausgesprochener Polarität die Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen außerordentlich zu erhöhen. Methan H_3CH setzt sich nach Abegg mit HCl nicht um, weil zwischen H und CH_3 kein hinreichender Polaritätsunterschied besteht. Wendet man statt Methan Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$ an, so ist jetzt dem Radikal CH_3 durch das negative OH eine hinreichend positive Rolle aufgezwungen worden, um sich mit HCl zu $CH_3 \cdot Cl + H_2O$ umzusetzen. Ist CH_3 aber an Zn zu $Zn\,(CH_3)_2$ gebunden, so ist ihm eine negative Rolle aufgezwungen und es entsteht mit HCl Methan und Metallchlorid. Je nach den Polaritätsunterschieden in dem Molekül fallen die Reaktionen verschieden aus.

Abegg hat eine Reihe von organischen Reaktionen nach seiner Theorie plausibel erklärt und neuere Valenzforschungen haben zweifelsohne an seine Ausführungen und Gedankengänge angeknüpft und darauf weitergebaut.

Ganz auf moderner Basis steht W. Kossel[1]), dessen schöne und

1) Bedeutung der Röntgenstrahlung für die Erforschung des Atombaus; bei Springer 1921.

geistvolle Theorie sich an das Bohrsche Atommodell anlehnt und der auf unorganischem Gebiete beachtenswerte Erfolge hatte. Auf organischem Gebiete ist sie indessen noch nicht erfolgreich angewendet worden und darum müssen wir sie hier übergehen. Hier hat aber O. Hinsberg[1]) Erfolge zu verzeichnen. Seine sog. Zweikerntheorie sucht die unorganische wie organische Chemie auf Grund der neuesten Atomtheorie gleichmäßig zu umfassen.

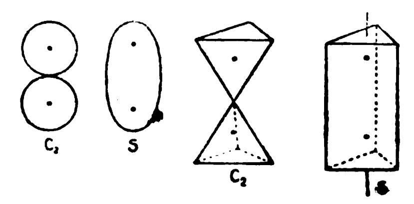
Aus der überraschenden Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Benzol und Thiophen:

```
       CH                  CH
  HC //  \ CH         HC //  \
  HC |   || CH        HC |     S
     \\  /               \\  /
       CH                  CH
```

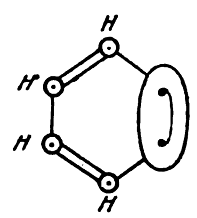
und ihrer Devivate, schließt Hinsberg, daß eine große Analogie im Aufbau der Atome beider existieren müsse. Beide unterscheiden sich nach seiner Ansicht dadurch, daß eine $-CH=CH$-Gruppe durch ein S-Atom ersetzt ist. Allgemein nimmt er darum an, daß das S-Atom die Vinylengruppe in Verbindungen ersetzen könne, ohne daß die Eigenschaften der Verbindungen wesentlich geändert werden. Wie Schwefel verhalten sich auch andere Atome und Hinsberg nennt Atome oder Atomgruppen, die sich in tertiären Ringen oder Ringsystemen gegenseitig vertreten können, ohne daß wesentliche Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften stattfinden „ringäquivalent“. Die Erscheinung der Ringäquivalenz braucht nicht auf einer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaft der substituierenden Atome oder Atomgruppen zu beruhen, eher scheint die Anordnung und Bindeweise der Bausteine der betr. Moleküle eine Rolle zu spielen. Schwefelatom und Vinylengruppe z. B. müssen vielmehr bes. zwei Punkte gemeinsam haben 1. die Ausdehnung 2. das Vorhandensein zweier Valenzzentren.

Wird das Kohlenstoffpaar durch zwei sich berührende Kugeln oder zwei mit der Spitze sich berührende Tetraëder dargestellt, so kann man das Schwefelatom durch ein Ellipsoid verbildlichen, dessen Längsachse annähernd dem doppelten Durchmesser der Kugeln entspricht bzw. durch ein Prisma, dessen Endfläche gleich einer Tetraëderfläche und dessen Höhe gleich der Höhe der beiden Tetraëder ist.

1) Journ. prakt. Chem. **93**, 302, 1916; **94**, 179, 1917; **95**, 121, 1918; **96**, 166, **98**, 145, 1918; **99**, 232, 1919; **101**, 97, 1920.



Wie im Kohlenstoffpaar $C{=}C$ die Valenzen von zwei Zentren, den Mittelpunkten der beiden Kohlenstoffatome, ausgehen, so nimmt **Hinsberg** an, daß sich auch im Schwefelatom zwei Valenzzentren befinden, die in den Brennpunkten des Ellipsoids oder in den Mittelpunkten der Tetraëder liegen, die man über den Dreiecksflächen des Prismas errichten kann. Die Formel des Thiophens sieht danach so aus:



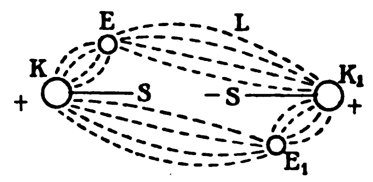
wobei der Bindestrich innerhalb der Ellipse andeuten soll, daß sich die freien Valenzkräfte desselben wahrscheinlich nach Art der Partialvalenzen neutralisieren.

Das einzelne Kohlenstoffatom hat danach ein Valenzzentrum, von dem vier Affinitäten symmetrisch ausstrahlen: es hat ein vierwertiges Valenzzentrum. Die Atome der 5—7. Gruppe des periodischen Systems, darunter besonders Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthalten zwei und mehr Valenzzentren, von denen Kraftlinien ausstrahlen. An den Schnittpunkten der im allgemeinen symmetrisch verteilten Valenzlinien mit der Atomoberfläche denkt sich **Hinsberg** die Haftpunkte für die anderen Atome oder Atomgruppen, die mit dem Atom in Verbindung treten.

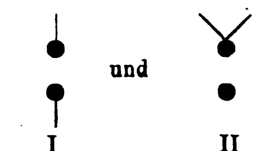
Das Auftreten eines neuen Valenzzentrums bei den Atomen der Gruppen V—VII bringt **Hinsberg** in Zusammenhang mit der sprunghaften Änderung der Schmelz- und Siedekurven und mit der Zerlegung des Stickstoffatoms, die **Rutherford** entdeckte. Auf den sehr hoch schmelzenden und siedenden Kohlenstoff der Gruppe IV folgt der gasförmige Stickstoff der Gruppe V. Analog folgen auf das Silizium und das Germanium der Gruppe IV, die sehr hoch sieden und schmelzen, der niedrig siedende Phosphor bzw. das leicht flüchtige Arsen.

Hinsberg identifiziert nun die punktförmig gedachten Valenz-

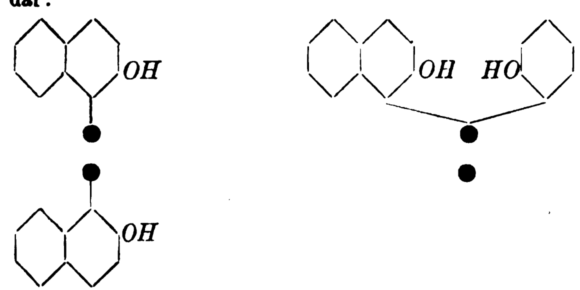
zentren mit den Atomkernen des Rutherford-Bohrschen Atommodells und spricht den Satz von den mehrfachen Valenzzentren so aus: Die Atome der Gruppen V—VII des periodischen Systems enthalten zwei oder mehr räumlich getrennte positiv geladene Kerne, von denen kraftlinienartig gebogen die Anziehungskräfte ausgehen [1]. Nach ihm haben die Valenzlinien oder -striche in den üblichen Formeln der Chemie eine rein geometrische Bedeutung. Sie bezeichnen die Richtungen, nach welchen sich unter dem Einfluß der Valenzkraft die Atome eines Moleküls zusammenlegen oder zusammenzulegen suchen. Die Valenzen der Zentren können sich auch gegenseitig binden und können voneinander verschiedene Wertigkeit besitzen. Dem Valenzstrich entspräche ein Valenzelektron, dem Bindestrich zwischen zwei Valenzzentren zwei Valenzelektronen. Aus dem Schema einer einfachen Bindung zwischen zwei Atomen wird das ersichtlich:



Für 2-wertige Sauerstoff- und Schwefelkerne gibt Hinsberg die Bilder:



und stellt damit die Isomerie der beiden β-Naphtolsulfide durch folgende Formeln dar:

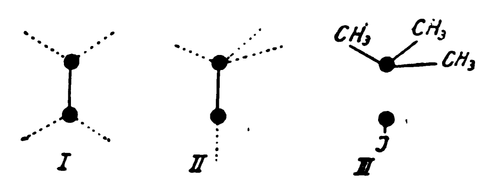


Normales Sulfit entspr. I Isosulfid entspr. II

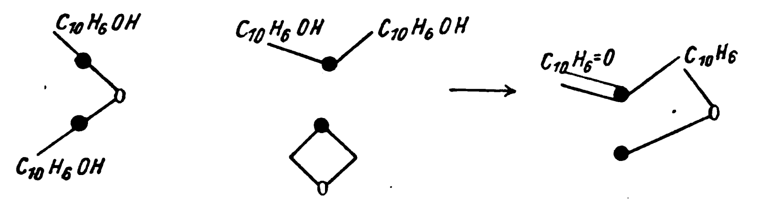
1) Über die Berechtigung dieser Annahme in der Atomphysik s. Hinsberg, Journ. pr. Chem. **101**, 97 ff., 1920.

Es ist leicht ersichtlich, daß das Isosulfid leichter Wasser abzuspalten und ein Anhydrid zu bilden vermag als das normale Sulfid, was den Tatsachen entspricht.

Für IV, Schwefel, gibt Hinsberg die Formulierungen wie folgt:



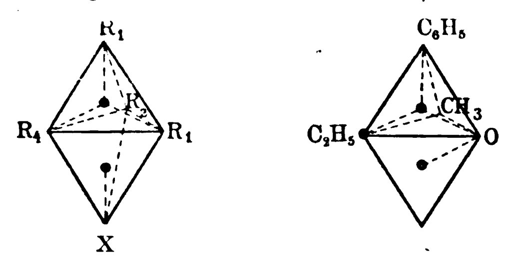
wobei III die Sulfoniumverbindungen (analog die Oxoniumverbindungen) darstellt. Hierher gehören die β-Naphtolsulfoxyde, die in zwei isomeren Formen vorkommen. Dem normalen Sulfoxyd erteilt Hinsberg die 1. Formel:



β-Naphtolsulfoxyd Isosulfoxyd Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid.

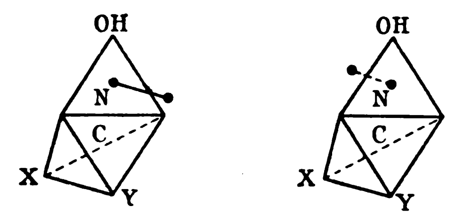
Das Iso-β-Naphtolsulfooxyd ist nicht beständig, sondern geht spontan in das um 1 Mol. wasserärmere Isonaphtolsulfoniumanhydrid über, was durch die 2. und 3. Formel interpretiert wird.

Auch beim Stickstoff nimmt Hinsberg, wie mitgeteilt, 2 Kerne an, von denen die Valenzkräfte ausgehen. Danach liegen bei einer Ammoniumverbindung die vier positiven Atome oder Gruppen in den Ecken eines Tetraëders, dessen Mittelpunkt das erste Valenzzentrum des Stickstoffs bildet. Die negative ionisierbare Gruppe befindet sich in der Nähe des zweiten Valenzzentrums, das den Mittelpunkt eines mit einer Fläche angeschlossenen Tetraëders bildet, wie das aus Fig. 3



ersichtlich ist. Durch die Verschiedenheit der tetraëdrisch gruppierten positiven Radikale $R_1 R_2 R_3 R_4$ können optische Isomere der Form $NR_1 R_2 R_3 R_4 X$ entstehen, die ja durch Le Bel und E. Wedekind schon lange allgemein festgestellt sind. Auch das Methyl-Äthyl-Anilinoxyd $N(CH_3)(C_2H_5)C_6H_5 = 0$ existiert in einer rechts- und einer linksdrehenden Form. Diese Isomerie würde sich entsprechend der Formel II ohne weiteres erklären, wenn man annimmt, daß das Sauerstoffatom an das erste Valenzzentrum nur mit einer Valenz gebunden ist. Dann sind die Bedingungen für optische Isomerie vollkommen erfüllt.

Die Isomerie der Ketoxime XY[1]$C = NOH$ und Aldoxime $XHC = NOH$, die in zwei raumisomeren Formen existieren, läßt sich durch eine an die Formel von van't Hoff[2]) adaptierte Formel:



erklären, wenn man annimmt, daß die mit dem dreiwertigen Stickstoff verbundenen Gruppen unsymmetrisch zum Stickstoffatom gelagert sind und das zweite exzentrisch gelegene Valenzzentrum sich entweder über X oder über Y befindet.

Es wird sich erweisen müssen, ob Hinsbergs Theorie sich auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie bewährt.

In Fällen wo alle anderen Theorien versagten, hat J. Starks[3]) Theorie sich bewährt und darum seien die wesentlichsten Resultate ihrer Anwendung auf das Gebiet der anorganischen Chemie hier besprochen.

Nach J. Stark besteht ein chemisch reagierendes Atom zunächst aus dem eigentlichen Atom, das an seiner Oberfläche ausgedehnte positive Sphären besitzt und dann, diesem gegenüberstehend oder auf seiner Oberfläche liegend ein oder mehrere Elektronen, deren Masse im Vergleich zu der des Atoms klein ist. Von solchen Elektronen strahlen nun elektrische Kraftlinien aus und laufen nach positiven Sphären im

---

1) XY = organische Radikale.

2) Log. d. Isometrie im Raume. III. Aufl. S. 131.

3) Die Elektrizität im Atom. Leipzig 1915.

Atom. Die einzelnen Atomarten unterscheiden sich nun durch die Zahl der an ihrer Oberfläche befindlichen Elektronen, die Entfernung dieser Elektronen von der Atomoberfläche, die Ausbreitung der von ihnen ausgehenden Kraftlinien, die Ausdehnung der positiven Sphären u. a. Verschieben sich Elektronen an der Oberfläche, so ändert sich das elektrische Kraftfeld, der relativen Lage der positiven Flächen entsprechend, kurz der ganze Zustand im Inneren des Atomrestes. Befindet sich ein Elektron an der Oberfläche eines chemischen Atoms in Ruhe, so ist die Resultierende aller an ihm angreifenden Kräfte gleich Null. Wird aber das Elektron dem Atom genähert oder von ihm entfernt, so entsteht eine Kraft, die das Atom in seine Ruhelage zurücktreibt. Es nimmt aber diese zurücktreibende Kraft mit wachsender Entfernung vom Atom nur bis zu einem Höchstwert zu, dann vermag sich das Elektron abzutrennen.

Die Bindung eines Atoms an ein anderes wird nun durch Elektronen bewirkt, die nahe an der Oberfläche liegen und die Stark Valenzelektronen nennt. Einwertige Elemente haben ein, zweiwertige zwei Valenzelektronen usw. Die jeweilige Zahl der Valenzelektronen heißt Valenzzahl. Sog. ungesättigte Valenzelektronen sind dabei nur an das ihnen zugehörige Atom gebunden, von gesättigten Valenzelektronen gehen Kraftlinien auch an andere Atome. Gelockert ist aber ein Valenzelektron, wenn seine Kraftlinien zwar nur an sein eigenes Atom gebunden sind, aber durch den Einfluß benachbarter Valenzelektronen von der ihnen zukommenden Stelle abgedrängt sind. Später hat Stark den Begriff der gelockerten Elektronen durch den der gelockerten Valenzlinien ersetzt, indessen wird der Begriff des gelockerten Valenzelektrons noch immer gelegentlich gebraucht. Gelockerte Valenzelektronen sind die Ursache der Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums.

Stark unterscheidet nun elektropositive, elektronegative und elektrozwiefache Atome. Bei den elektropositiven Atomen bzw. Valenzfeldern liegt das Valenzelektron von der positiven Fläche des zugehörigen Atoms etwa so weit wie der Durchmesser des Atomrestes beträgt oder mehr entfernt. Bei dem elektronegativen Atom ist der Abstand zwischen Valenzelektron und positiver Atomfläche klein im Verhältnis zum Durchmesser des Atomrestes. Ein elektropositives Atom hat nur geringe Fähigkeit ein fremdes Elektron zu fesseln, beim elektronegativen Atom ist dies Bestreben sehr stark. Elektrozwiefache Atome sind ein Zwischenglied zwischen elektropositiven und elektronegativen Atomen. Ihre positiven Flächen vermögen ein frem-

des Elektron stärker als ein elektropositives und schwächer als ein elektronegatives an sich zu binden. Zu den gleichsam vorbildlichen elektrozwiefachen Elementen gehört nun auch der Kohlenstoff. Sein Atom besitzt zudem vier gleichartige Valenzelektronen auf seiner Oberfläche, ist also vierpolig. Auch das Wasserstoffatom ist nach Stark elektrozwiefach, indessen überwiegen bei ihm die elektropositiven Eigenschaften die elektronegativen.

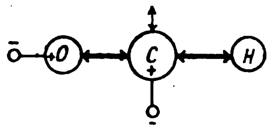
Wenn nun elektropositive, elektronegative oder elektrozwiefache Atome sich gegenseitig einfach binden, so geschieht das so, daß ein Valenzelektron eines Atoms seine Kraftlinien außer an sein eigenes auch teilweise an andere Atome heftet. Zwei- und dreifache Bindung findet statt, wenn Atome durch je zwei oder drei Valenzelektronen vereinigt sind. Bei mehrfachen Bindungen ist auch hier die freie Drehbarkeit der damit vereinigten Atome und ihre leichtere Lösbarkeit gegenüber den einfachen aufgehoben. Die Darstellung dieser Bindungen durch Atome und Elektronen wird bei mehreren Atomen schwer übersichtlich und so hat schon Stark eine Vereinfachung der Schreibweise und H. Pauly eine Angleichung an die übliche Schreibungsart der Bindungen in der organischen Chemie bewerkstelligt. Sie ist in folgender Tabelle dargestellt:

		Mit Pfeilen	Vereinfacht nach Pauly, Journ. pr. Ch. 98, 121, 1918.
Eine Elektronenvalenz	: Ionenbindung . .	$O \rightarrow H$	$O \rightarrow H$
Zwei Elektronenvalenzen	: einfache Bindung .	$C \begin{smallmatrix}\rightarrow\\ \leftarrow\end{smallmatrix} C$	$C - C$
Drei „ „	: zwieeinfache Bindung (benzolische Bindung)	$C \begin{smallmatrix}\rightarrow\\ \leftarrow\\ \rightarrow\end{smallmatrix} C$	$C \overset{\frown}{-} C$
Vier „ „	: olefinische Bindung	$C \begin{smallmatrix}\rightarrow\\ \leftarrow\\ \rightarrow\\ \leftarrow\end{smallmatrix} C$	$C = C$
Fünf „ „	: Acetylenbindung .	$C \begin{smallmatrix}\rightarrow\\ \leftarrow\\ \rightarrow\\ \leftarrow\\ \rightarrow\end{smallmatrix} C$	$C \equiv C$

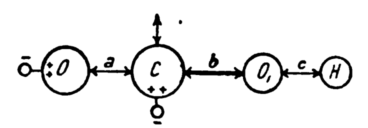
Optische Aktivität, geometrische Isomerie usw. lassen sich mit der Starkschen Theorie analog wie mit der landläufigen erklären. Aber H. Pauly konnte mit seinen Schülern auch die Reaktionen der Oxyaldehyde und Phenolaldehyde, bei denen sämtliche anderen Theorien versagten, mit der Starkschen erklären und zeigen wie auch in der Benzolchemie bei Zugrundelegung der Starkschen Theorie viele Ein-

wände verschwinden, die man gegen die anderen Theorien machen kann. Das sei im folgenden näher ausgeführt.

Die übliche Formulierung der Aldehydgruppe $O = \overset{|}{C} - H$ wäre nach Stark (mit gelockerten Valenzelektronen $-O$) bildlich so zu schreiben [1]):



Ersetzt man das H-Atom der Aldehydgruppe durch OH, so entsteht (nach der alten Schreibweise) $O = \overset{|}{C} - OH$, die Carboxylgruppe, bei der die Bindung des Hydroxylsauerstoffs an Kohlensoff eine relativ sehr feste sein muß, denn er ist hier schwerer von Kohlenstoff zu lösen als z. B. bei den Alkoholen. Nach Stark wäre die Carboxylgruppe zu schreiben:

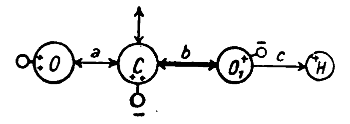


und die festere Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ist durch einen dickeren Pfeil angedeutet. Man kann nach Stark die Ursache für eine festere Bindung darin sehen, daß im Gegensatz zu dem mehr metallähnlichen Wasserstoff der Sauerstoff als Metalloid stärker hervortretende positive Sphären besitzt. Dadurch zieht er den Kohlenstoff, der ein gelockertes negatives Valenzelektron enthält und dadurch stärker negativ geladen ist, kräftiger an als Wasserstoff, bei dem die negative Ladung mehr hervortritt, weil das negative Valenzelektron einen größeren Abstand von seiner Masse hat.

Durch die festere gegenseitige Bindung des Hydroxylsauerstoffs (O_1) und Kohlenstoffs verlieren nun die anderen an diese beiden Atome gebundenen Atome an Festigkeit: Die positiven Kraftfelder des Aldehydsauerstoffs werden nicht mehr so stark durch die (gesättigte) Bindung a in Anspruch genommen, er kann daher sein stark gelockertes Valenzelektron wieder stärker, d. h. näher an sich ziehen, dadurch ist aber die Reaktionsfähigkeit des Carboxylsauerstoffs vermindert. Der mit O_1 verbundene Wasserstoff erhält aber auch größere Freiheit und kommt nach Stark dadurch in den Ionenzu-

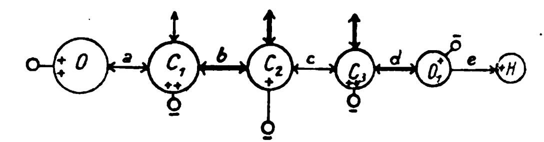
1) s. H. Pauly, Lieb. Ann. d. Chemie **388**, 256 ff., 1911.

stand, daß von der positiven Sphäre des Wasserstoffatoms ein gesättigtes Valenzelektron losgetrennt wird, während es dabei an das fremde, ungleichartige Atom O_1 gebunden bleibt. Nach erfolgter Ionisation ist nur noch eine einseitige Bindung zwischen dem Wasserstoffion und Sauerstoff vorhanden, die in der folgenden Formel durch einen einfachen Pfeil ausgedrückt wird:



Da nun nach **Stark** die gelockerten Valenzelektronen die Ursache der Absorption im sichtbarem Spektrum sind, so versteht man, warum Glyoxal farbig, Oxalsäure aber farblos ist.

Analoge Gedankengänge führen zum analogen Bilde für die Atomgruppierung: $O = \overset{|}{C} \cdot \overset{|}{C} = \overset{|}{C} \cdot OH$ (Oxymethylenketongruppierung),



Aus dem chemischen Verhalten folgt hier, daß C_3 und O_1 fest miteinander verbunden sind. Dadurch wird einerseits der Wasserstoff ionisiert und andererseits die negative Ladung von C_3 vom Sauerstoff stark in Anspruch genommen, wodurch das gelockerte Valenzelektron an C_3 zurückgezogen wird. Gleichzeitig wird die Bindung c zum Atom C_2 schwächer, wodurch diesem stärkere Ladungen zur festeren Bindung an C_1 verfügbar werden, das infolgedessen den Sauerstoff nicht mehr so stark anziehen kann. Dieser enthält dadurch eine Verstärkung seiner positiven Felder und zieht sein gelockertes Valenzelektron zurück, wodurch der Sauerstoff weniger reaktionsfähig werden muß, wie das die Erfahrung zeigt. Wir sehen so ein Abwechseln der Bindefähigkeit bei einer Kette von Kohlenstoffatomen, das mit einem polaren Wechsel parallel geht. Denn wenn ein Elektron sich von der Masse entfernt, sich also in loserer Bindung befindet, so nähert sich die Bindungsweise der der Metalle, im umgekehrten Falle der der Metalloide.

Dies Abwechseln der Bindefestigkeit und der Polarität hat seinen Einfluß auf die physikalischen Konstanten, bes. Schmelzpunkte, spezifische Wärmen und Dissoziationskonstanten. Bei geradlinigen gesättigten Ketten steigen diese Konstanten nicht monoton, sondern oszillierend

an. Bei der Ionisation ist das freilich noch am wenigsten ersichtlich, aber von **Pauly** zweifellos nachgewiesen und verständlich gemacht worden. Wenn wir die normale Kette einer Fettsäuregruppierung betrachten, z. B.

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>C-\overset{H_2}{C}-\overset{H_2}{C}\;\ldots\ldots\;\overset{H_2}{C}-C\!\begin{matrix}/H\\-H\\ \backslash H\end{matrix}$$

so findet ein Abwechseln der Polarität und der Bindefestigkeit zwischen den einzelnen C-Atomen statt. Dies Abwechseln der Polarität in der Kette kann nun von der Bindung des letzten Kohlenstoffsatoms an der einen Seite an Sauerstoff oder des letzten Kohlenstoffatoms der anderen Seite an H herrühren. Im Sinne von **Stark** wird der ausgesprochen polare Sauerstoff diese Wirkung in höheren Maße haben als der viel weniger polare Wasserstoff. Wenn nun von rechts und von links gleichzeitig Abwechseln der Bindefestigkeit und Polarität erfolgt, so muß je nachdem die Kette eine gerade oder ungerade Zahl von CH_2-Gruppen hat, entweder das Abwechseln verstärkt oder vermindert werden. Obige Formel führt somit entweder zu:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>C-\overset{H_2}{C}\!=\!\overset{H_2}{C}\;\ldots\ldots\;\overset{H_2}{C}\!=\!C\!\begin{matrix}/H\\-H\\ \backslash H\end{matrix}$$

oder zu

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>C-CH_2-\overset{H_2}{C}\;\ldots\ldots\;\overset{H_2}{C}-C\!\begin{matrix}/H\\-H\\ \backslash H\end{matrix}$$

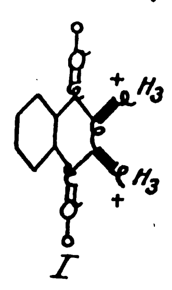
Bei Resten mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen findet eine Verstärkung bei gerader eine Abschwächung statt. Propionsäure hat z. B. $K = 1{,}36 \times 10^{-5}$, Buttersäure $K = 1{,}75 \times 10^{-5}$. Naturgemäß sind die Unterschiede hier nur gering und verwischen sich bei längeren Ketten. Auch bei alkylierten Malonsäuren zeigt sich bei den Anfangsgliedern die Oszillation: Malonsäure $K = 1{,}63 \times 10^{-3}$; Methylmalonsäure $K = 8{,}6 \times 10^{-4}$; Äthylmalonsäure $K = 1{,}27 \times 10^{-3}$.[1]) Beim Schmelzpunkt und den spez. Wärmen läßt sich die Wirkung durch längere Serien hindurch nachweisen[2]).

---

1) Diese mir privatim gemachten Äußerungen **Paulys** sind mit seiner Erlaubnis hier wiedergegeben. Vgl. auch **Meerwein**, Lieb. Ann. d. Chemie **419**, 131.

2) Während des Druckes dieser Abhandlung erschien eine wichtige, diese Probleme behandelnde Abhandlung von H. **Pauly** „Zur Kenntnis der Oszillation physikalischer Konstanten in Homologen-Reihen" mit einem Nachwort von **Joh. Stark**. Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 271ff., 1921.

Auch die Tatsache, daß das Dimethylindandion I



stark reaktionsfähig im homologen Diäthylindendion II

II

nahezu indifferent ist, hat Pauly durch analoge Betrachtungen erklären können[1]).

Besondere Erfolge hatte H. Pauly bei der Anwendung der Starkschen Theorie auf das Benzolproblem. Bisher war noch keine Formel — von der Kekuléschen bis zur Thieleschen — imstande, das Verhalten dieses Körpers restlos zu erklären. Vor allen muß eine Benzolformel folgende drei Forderungen erfüllen:

1. Die 6 ringförmig vereinigten Kohlenstoffatome müssen in einer Ebene liegen.

2. Der Ring muß völlig symmetrisch angeordnet sein und gleichartige Bindung seiner Atome aufweisen.

3. Der Benzolring soll weder zentrische noch den olefinischen gleichende Bindungen enthalten. Der Sättigungsgrad dieser Bindungen soll in der Mitte zwischen dem der einfachen und dem der zweifachen Bindung liegen.

Stark[2]) nahm anfangs für die Formel des Benzols ein Schema mit gelockerten Valenzelektronen, das er aber bald durch eine wenig übersichtliche Darstellung mit 6 Tetraëdern ersetzte, die er durch eine Formel mit zweieinfacher Bindung leichter übersehbar gestaltete.

---

1) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 48, 937, 1919.

2) l. c.

Aber auch diese Formeln haben sich nicht eingebürgert. Dagegen hat H. Pauly[1]) die Starksche Formel einfacher und übersichtlicher darstellen können und mit ihrer Hilfe gezeigt, wie sich auch obige Forderungen leicht mit ihr erfüllen lassen.

Das Kohlenstoffatom des Stark-Paulyschen Modells denkt sich die 4 Valenzelektronen des Kohlenstoffs in den 4 Ecken eines regulären Tetraëders und die kugelförmige Atommasse so eingelagert, daß sie die Flächen des Tetraëders im Mittelpunkt berührt. Denken wir uns nun, s. Fig. 1, in den Ecken eines regulären Sechsecks, senkrecht auf seiner Fläche je eine Kante k von 6 gleichen Tetraëdern aufge-

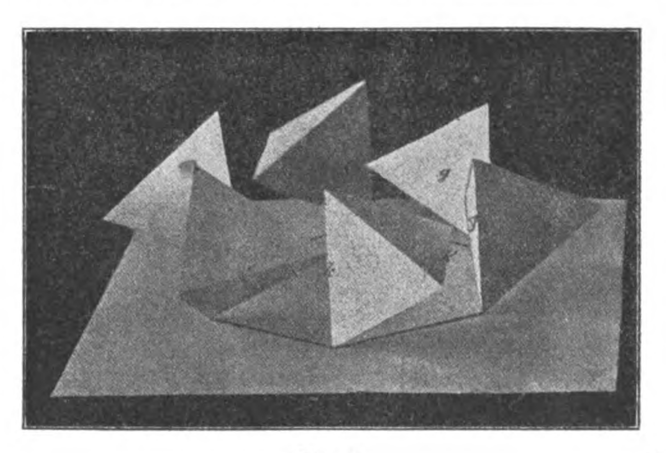


Fig. 1.

richtet und um sie die Tetraëder so gedreht, daß jeder dieser Kanten eine horizontal gerichtete Kante k' eines vorhergehenden Tetraëders gegenübersteht, so können wir ein vollkommen symmetrisches, ringförmiges System von 6 Kohlenstoffatomen erhalten. Die Tetraëderkanten k' liegen dabei alle in einer zu der gezeichneten Ebene parallelen Ebene und in dieser Ebene liegen auch die Mittelpunkte der Atome. Die nach dem Innenraum dieses Benzolringes gezeichneten Tetraëderflächen stehen zueinander wie die Schaufeln eines Wasserrades. Den mit 3 Valenzelektronen besetzten Ecken dieser Flächen stehen nun Flächen beiderseits benachbarter Tetraëder gegenüber und zwischen den so nahe gerückten Ecken und Flächenmittelpunkten verlaufen nun die die Atome bindenden Kraftfelder, deren Richtung in

1) Journ. d. prakt. Chem. 98, 106, 1918.

der Fig. 2 durch Pfeile angedeutet ist. Von diesen Kraftfeldern sind die inneren die kürzesten und darum die festesten. Da die an den Ecken befindlichen Valenzelektronen sich abstoßen, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Tetraëder durch weitere Drehung um die Kante *k* nach innen noch weiter zusammenrücken, um so eine zentrische Gruppierung zu geben. Im Innern dieses Benzolmoleküls herrscht eher ein Erweiterungsbestreben, dem die eine Verengerung erstrebenden, in der Peripherie befindlichen Bindefelder das Gleichgewicht halten. Diese im Benzolmolekül vorhandene Gleichgewichtslage der Kraftfelder

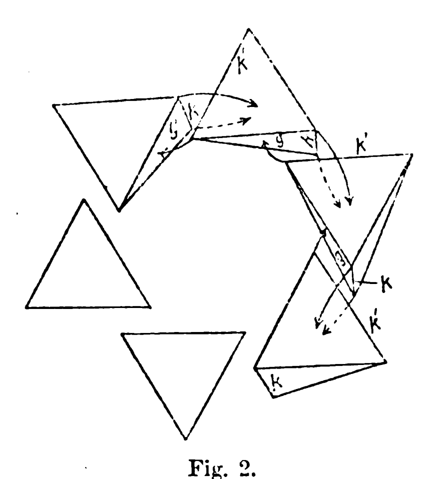


Fig. 2.

der 6 Kohlenstoffatome muß nun verändert werden, wenn andere Atome oder Atomgruppen mit ihren Kraftfeldern auf sie wirken. Es werden dann Verlängerungen und Verkürzungen der Kraftfelder zwischen den Atomen eintreten, wodurch die Reaktionsfähigkeit einzelner Stellen des Ringes wesentlich verändert werden kann, sehen wir wie.

A. v. Baeyer hatte seinerzeit beobachtet, daß die verschiedenen Dihydrophtalsäuren und Dihydroterephtalsäuren verschieden leicht bei der Entfernung von Wasserstoff Kohlendioxyd abspalten und in echte Benzol-Mono- oder -Dicarbonsäuren übergehen. Leicht spalten CO_2 ab die hydrierten Säuren

H
COOH
H
COOH

und

HCOOH
HCOOH

und geben Benzoesäure, weniger leicht findet diese Abspaltung bei

H / COOH / COOH und COOH / COOH,

gar nicht bei

COOH / COOH und COOH / COOH statt.

Da wegen obiger Gleichgewichtsverhältnisse die Neigung, einen wirklichen Benzolring zu bilden, groß sein muß, so kann man eine Tendenz ihn zu bilden bei den Dihydroderivaten, die eben noch einen erweiterten und keinen richtigen Benzolring haben, voraussetzen. Das wird leichter vor sich gehen, wenn das Karboxyl-tragende Ringkohlenstoffatom in relativer Ruhe bleiben kann, als wenn es sich gegen beweglichere Nachbaratome erst verstellen muß. Denn sowie sich ein Wasserstoffatom losgelöst hat, heften sich die dadurch frei gewordenen Kraftlinien an das Nachbarringatom und reißen ihr zugehöriges Atom in den engeren Ring hinein, und zwar desto heftiger, je weiter das Carboxyl-Kohlenstoffatom außerhalb des Ringes stand. Auch in der 2-6-Säure steht es nicht so wie im normalen Benzolring und muß bei dem Übergang in diesen verstellen[1]). War es dem Ringe näher, indem es jenseitig schon doppelt gebunden vorlag, so ist die Erschütterung gering und so geht die Kohlendioxydabspaltung schwer oder gar nicht vor sich, wie es die Erfahrung ergab.

Bekanntlich hat man bei der Substitution der Wasserstoffatome des Benzols die Erfahrung gemacht, daß manche Substituenten neu eintretende in der Regel entweder in die *o*- und *p*- oder in die *m*-Stellung — wie man sagt — dirigieren oder orientieren. Man hat danach die substituierenden Atome und Radikale in zwei große Gruppen eingeteilt. Die dabei gemachten Erfahrungen lassen sich nach den oben vorgetragenen Gedankengängen Paulys an der Stark-Paulyschen Benzolformel ableiten. Wir sahen, daß in dieser Formel die Atome im Benzol zu einem sehr stabilen Gleichgewicht ihrer Anziehungskräfte vereinigt sind. Kommen nun z. B. metalloidische, also stark polare Atome wie Chlor oder Sauerstoff an die Ringkohlenstoffatome, so beeinflussen sie naturgemäß die Bindefelder und damit das

1) S. Journ. prakt. Chem. **98**, 127.

Gleichgewicht in zweierlei Weise, 1. in bezug auf die Bindefestigkeit, 2. durch Lockerung ungesättigter Valenzelektronen oder was auf dasselbe herauskommt, Ausbuchtung der von den Valenzelektronen ausgehenden Kraftlinien. Dadurch herrscht an den betr. Stellen eine gesteigerte Anziehungskraft. Wir wollen der größeren Anschaulichkeit wegen die Vorstellung gelockerter Valenzelektronen —O anwenden: Wird z. B. ein Wasserstoffatom im völlig symmetrisch konstituierten Benzol, s. Fig.,

so durch Sauerstoff substituiert, daß Phenol entsteht, so haben wir in ihm einen Körper, in dem der Sauerstoff fest am Ringkohlenstoffatom gebunden ist. Dadurch haben sich die Kraftfelder zwischen den Ringkohlenstoffatomen verschoben. Wir finden in der *o-p*-Stellung beim Phenol erhöhte Reaktionsfähigkeit und schließen daraus, daß an diesen Stellen gelockerte Valenzelektronen (oder was auf dasselbe hinauskommt, stärker ausgebuchtete Kraftlinien, die von den Valenzelektronen ausgehen) sich befinden. Pauly bringt das durch folgende Formeln zum Ausdruck, bei denen die gelockerten Valenzelektronen durch die länger gestielten Kreischen zur Anschauung gebracht sind:

Phenol

In analoger Weise wie durch Sauerstoff werden die Bindefelder durch andere metalloidische Elemente beeinflußt. Dabei werden die Verschiebungen in dem Maße geringer wie der metalloidische Charakter geringer ist. Immer aber werdeh in *o-p*-Stellung Orte von erhöhter Reaktionsfähigkeit sein. Man kann so in der früher wiedergegebenen

Weise durch kausale Begründung zu der früher schon empirisch für die *o-p*-Stellung gefundenen Reihenfolge:

$$OH > NH_2 > Cl > J > Br > CH_3$$

gelangen, die aber nach **Pauly** sachgemäßer durch die Reihenfolge der in erster Linie substituierenden Atome: $O > N > Cl > J > Br > C$ ersetzt wird. Selbstverständlich beeinflussen auch die an diese Atome gebundenen Wasserstoffatome, aber deren Einfluß kommt erst in zweiter Linie und ist wohl untergeordnet, weil Wasserstoff auch elektrozwiefache Natur hat.

Wenn aber durch ein oder mehrere ausgesprochen polare Elemente die Valenzelektronen eines direkt an den Ring gebundenen Atoms so stark beansprucht werden, daß ihm nur noch eine geringe Valenzlinienzahl zur Bindung des Benzolkohlenstoffatoms übrig bleibt, so treten die gelockerten Elektronenlinien zugunsten derjenigen zurück, die sich in *m*-Stellung befinden. Aus folgender Tabelle ersieht man wie bei der Nitrierung des Toluols und seiner in der Seitenkette chlorierten Derivate die Neigung der Nitrogruppe in die *m*-Stellung mit fortschreitendem Ersatz der Wasserstoffatome im Toluol durch Chlor zunimmt.

Anwesend	NO_2 geht nach
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{H}\overset{2}{H}$	2 . 4 . 3
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{H}\overset{2}{Cl}$	4 3 2
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}$	3
$-\overset{1}{C}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}$	3

Wenn die meisten oder alle Valenzen des direkt am Kerne sitzenden Atoms durch Sauerstoff oder Stickstoff oder einer Vereinigung beider substituiert sind, so **herrscht die Orientierung in die *m*-Stellung** vor.

Wenn nun $-\overset{1}{N}=\overset{2}{N}-$, $-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-$ und $-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H\cdot\overset{3}{C}\overset{4}{O_2}\overset{5}{H}$ als Substituenten im Benzolkern nicht in *m*- substituieren, so deutet das darauf hin, daß N und C an Kraft zur *m*-Orientierung hinter dem Sauerstoff zurückstehen und daß dies Element seinen Einfluß auf ein Atom praktisch nicht mehr geltend machen kann, wenn es 4 Stellen von ihm entfernt ist. $-\overset{1}{C}=\overset{2}{O}$, $\underset{O}{\overset{1}{N}}=\overset{2}{O}$ u. a. Gruppen, die in

2. Stellung Sauerstoff enthalten, dirigieren aber vorzugsweise nach *m*- und so dürfte für die *m*-Orientierung eine ausgesprochene Polarität der in Stellung 2 befindlichen Atome der substituierenden Gruppe entscheidend sein. Das zeigt sich auch, wenn überschüssiges Chlor sich in 2-Stellung befindet, wie bei $-\overset{1}{C}H\overset{2}{Cl_2}$, $\overset{1}{C}\overset{2}{Cl_3}$, die nach *m*- orientieren, während $-\overset{1}{C}\overset{2}{H_2}\overset{2}{Cl}$ noch in *o*-*p*-Stellung dirigiert.

Ist nun an den Benzolkern eine Carbonylgruppe gebunden, so können sich von ihr aus Beziehungen über 2 *o*-ständige und über 4 konjugierte Benzolkohlenstoffatome herstellen.

Für Salicylaldehyd, bei dem sich außer der Hydroxyl- noch die Aldehydgruppe befindet, haben wir folgende Möglichkeiten:

Das erste Formelbild spiegelt die Säure-, die zwei anderen die Aldehydnatur wieder. Je nach den Reaktionseinflüssen kann Salicylaldehyd mehr nach Formel I oder nach den anderen Formeln reagieren. Im Falle I hat der Carbonylsauerstoff sein gelockertes Valenzelektron zurückgezogen, weil der Carbonylkohlenstoff besonders fest an den Benzolkern gebunden ist[1]) Dadurch konnte sich am zugehörigen Benzolkohlenstoffatom ein Valenzelektron lockern und so hat die Bindung zwischen dem Carbonyl und dem Kern trotz ihrer Stärke einen ungesättigten Charakter. Die Reaktionsfähigkeit an dieser Stelle bringt es mit sich, daß diese Aldehyde beim Behandeln mit Schwefelsäure Kohlenoxyd entbinden, mit Hydroperoxyd Brenzkatechin, mit überschüssigem Brom 2-4-6-Tribromphenol abspalten kann. Bei den Formeln II und III befinden sich die gelockerten Valenzelektronen des Kerns in der Stellung 3 bzw. 5 von der Aldehydgruppe und in der Tat gehen *Br* und NO_2 bei der Substitution an diese Stelle.

1) In der Formel durch den dickeren Strich angedeutet.

Für *m*-Oxybenzaldehyd leitet Pauly folgende Formeln ab:

Hier kann keine der obigen analoge Beeinflussung zwischen *OH* und *CO* stattfinden. Weil die Haupteinflüsse hier nach anderen Richtungen gehen, bleibt das Carbonyl stets schwach an den Benzolkern gebunden, dessen entsprechendes Kohlenstoffatom kein gelockertes Valenzelektron enthält. Da die Aldehydgruppe keine Angriffsmöglichkeit bietet, kann sie weder durch Schwefelsäure noch durch Hydroperoxyd oder Halogen abgespalten werden. Dagegen tritt infolge des gelockerten Valenzelektrons an Sauerstoff die Aldehydnatur mehr hervor, und tatsächlich oxydiert sich dieser Aldehyd leicht zur zugehörigen Säure.

Für *p*-Oxybenzaldehyd kommt man zu folgenden Formeln:

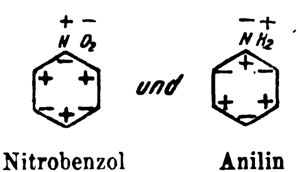
Wenn man annimmt, daß hier die symmetrische Formel die begünstigtere ist, so erklärt sich die ähnlich leichte Abspaltbarkeit des Carbonyls wie beim Salicylaldehyd, wenn man Schwefelsäure, Hydroperoxyd und Brom einwirken läßt und auch die Säurenatur des Aldehyds.

Durch solche Gedankengänge gelang es Pauly mit der Starkschen Valenzelektronentheorie in der Benzolchemie Beobachtungen zu erklären, die früher nicht erklärt werden konnten. Bald nach ihm gelang das aber auch D. Vorländer[1]). Um unabhängig von Spezialhypothesen zu sein, bezeichnet Vorländer die zwischen den Atomen einer chemischen Verbindung erfahrungsgemäß vorhandenen Gegensätze oder Spannungen mit + und —. Geringerer Spannung entpricht dabei festere, größerer Spannung lockere Bindung, ähnlich wie-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 263ff., 1919.

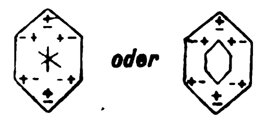
bei den weniger oder mehr ausgebuchteten Valenzkraftlinien Starks. Welche Elemente oder Radikale als positiv oder negativ zu bezeichnen sind, das kann man entweder aus ihrer Stellung im periodischen System oder aus dem Verhalten ihrer Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen oder aus dem elektrochemischen Verhalten ableiten. Ein wesentliches Moment der Vorländerschen Ansichten ist es nun, daß ein und dieselben Elemente innerhalb derselben Verbindung positiv und negativ auftreten können, wobei wohl die Natur der vorliegenden Elemente als auch ihr verschiedener Sättigungszustand den positiven und negativen Charakter beeinflussen. Wenn z. B. eine Aminogruppe an einen Benzolkern gebunden ist, so befindet sich ihr dreiwertiger Stickstoff zwischen positivem Wasserstoff und Kohlenstoff und so schreibt Vorländer $Bx\text{-}\overset{+}{C}\overset{-}{N}\overset{+}{H_2}$, analog Hydroxyl $Bx\text{-}\overset{+}{C}\overset{-}{O}\overset{+}{H}$. Die Amino- und Hydroxylgruppe sind somit negativ zum Benzolkohlenstoff. Analog ist es mit der CH_3 -(Methyl-)Gruppe, wenn sie am Benzolkohlenstoff sitzt: $Bx\text{-}\overset{+}{C}\cdot\overset{-}{C}\overset{+}{H_3}$, sitzt sie aber unter Vermittelung von Sauerstoff (also als Methoxyl OCH_3) am Kohlenstoff, wie in den Methylestern, so fungiert sie positiv $\overset{-}{O}\overset{+}{C}\overset{-}{H_3}$. Dagegen sind die Nitro- (NO_2 —) oder Carbonyl-(CO-)Gruppe, einerlei ob sie am Kohlenstoff oder Sauerstoff sitzen, dem Benzolkern gegenüber positive Radikale: $Bx\text{-}\overset{-}{C}\cdot\overset{+}{N}\overset{-}{O_2}$, $Bx\text{-}\overset{-}{C}\overset{+}{C}\overset{-}{O_2}\overset{+}{H}$, analog $Bx\text{-}\overset{-}{C}\overset{+}{S}\overset{-}{O_3}\overset{+}{H}$ trotz ihres außerdem vorhandenen sauren Charakters. Die Benzolkohlenstoffatome können also positiv oder negativ fungieren, je nachdem sie mit einem negativen oder positiven Substituenten verbunden sind. An Benzolkohlenstoffatomen fungieren nun positiv: SO_3H, NO_2, CHO, CO_2H, CN, der Ammoniumsalzrest $—NR_3X$ u. a.; negativ: die Halogene OH, O-$Alkyl$, O-$Acyl$, NH_2, NH-$Alkyl$, $—N{=}N—$, CH_3, C_6H_5 u. a.

In seiner Benzoltheorie nimmt Vorländer nun an, daß sich der Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal auf die einzelnen Kernkohlenstoffatome überträgt, so daß wir positiv monosubstituierte und negativ substituierte Benzolderivate haben, von denen im Nitrobenzol und Anilin Beispiele vorliegen:



Nitrobenzol Anilin

um das verständlich zu machen, denkt **Vorländer** sich die an den ungesättigten Kohlenstoffatomen sitzenden gebundenen und freien Ladungen abwechselnd positiv und negativ im Sinne der Formeln:



Größere Gegensätze (Spannungen) zwischen den Atomen veranschaulicht **Vorländer** statt durch Kraftlinien durch längere Linien, in obigen Beispielen:

I II

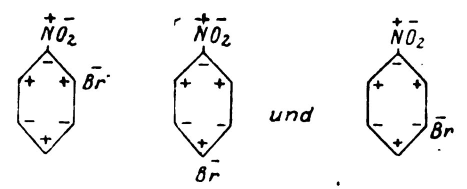
Im Nitrobenzol ist das Benzol wie in ihm selbst positiv substituiert, das substituierte Atom hat also das gleiche Vorzeichen wie der Wasserstoff im Benzol. In dieser Analogie kann man den Grund für den relativ beständigen Charakter des Nitrobenzols erblicken, das ist auch bildlich durch die engere Schreibweise der Atome ausgedrückt. Im negativ substituierten Benzol hat aber der Substituent das Vorzeichen des Ringkohlenstoffatoms in ein dem Wasserstoff entgegengesetztes umgewandelt und dadurch wurde eine mehr oder weniger erhöhte Reaktionsfähigkeit bedingt. Das ist bildlich durch den weiteren Abstand der Atome vom Ring zum Ausdruck gebracht.

Wenn nun durch Nitrierung, Sulfierung, Halogenierung usw. ein Disubstitutionsprodukt gebildet wird, so kann man erwarten, daß das Wasserstoffatom am leichtesten als H_2O oder HCl austritt, das den größten Gegensatz zu den Wasserstoffatomen des Benzolkerns zeigt. In der Formel I ist dasjenige, welches in der Stellung 3 oder 5 zur Nitrogruppe sich befindet, während in Formel II es die in 2-4-6-Stel-

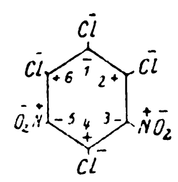
lung ($NH_2 =_1$) befindlichen sind. Im ersten Falle wird darum *m*-, im zweiten *o-p*-Substitution eintreten, so wie es der Erfahrung entspricht.

Vorländer hat darum folgende Substitutionsregel aufgestellt: Bei der Bildung von Benzol-Disubstitutionsprodukten durch Halogenierung, Nitrierung von Benzolmonosubstitutionsprodukten wird der eintretende zweite Substituent durch vorhandene positive Elemente der Seitenkette $\overset{+}{\mathfrak{E}}$ in $C_6H_5\overset{+}{\mathfrak{E}}$ überwiegend nach der *m*-Stellung, durch negative Elemente in $C_6H_5 \cdot \overset{-}{\mathfrak{E}}$ vorwiegend in die *o-p*-Stellung orientiert.

Wenn nun negative Reste wie Halogen, Oxalkyl, Aminyl am stärker positiven Benzolkohlenstoff stehen, so zeigen sie Reaktionsfähigkeit: Sie können durch andere negative Reste ersetzt und auch leichter abgespalten werden. So erklärt sich die Beweglichkeit von Halogen, Oxalkyl u. a. Betrachten wir die Formeln der drei Nitrobrombenzole:



so sehen wir, daß bei den *o-p*-Verbindungen *Br* und Ringkohlenstoff im positiv-negativen Gegensatz sich befinden, also reaktionsfähig sein müssen. In der *m*-Verbindung aber haben sie gleiches Vorzeichen, sind also reaktionsträge, wie das den Erfahrungen im allgemeinen auch entspricht. Im 1-2-4-6-Tetrachlor -2-5-dinitrobenzol:



müßten die 2-4-6-ständigen *Cl*-Atome reaktionsfähig, das in 1 befindliche reaktionsträge sein, was den Erfahrungen entspricht.

Wie die Di- so stimmen auch bei den Trisubstitutionsprodukten theoretische Voraussicht und experimenteller Befund gut überein.

Das Pyridin zeigt ja bekanntlich in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit den Monosubstitutionsprodukten des Benzols. Man kann also annehmen, daß der dreiwertige ungesättigte Stickstoff gegen Kohlen-

stoff sich negativ verhält. Daraus leitet Vorländer folgende Pyridinformel ab:

An Stelle des positiven Substituenten hat der Stickstoff im Pyridin wahrscheinlich eine nach außen wirkende negative Ladung (—), die bei der Einwirkung von Säuren und Halogenalkylen durch den Wasserstoff der Säure oder durch das Alkyl aufgenommen wird. Dadurch wird der Stickstoff in bezug auf das Anion nach außen positiv.

(Eingegangen 15. November 1921.)

Die Bedeutung physikalischer Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen.

Von C. A. Crommelin[1]).

Aus dem Holländischen übersetzt von H. Bleschke.

I.

Es ist heute meine Aufgabe, in einer Versammlung von Chemikern die Bedeutung von Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen auseinanderzusetzen. Dabei trifft es sich eigenartig, daß ich so gut wie gar nicht von chemischen Untersuchungen werde sprechen können. Ja, je mehr die Temperatur sinkt, um so öder und uninteressanter wird das Gebiet der Chemie, und schon bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Affinität zwischen den meisten Stoffen so gering, daß hier von Reaktionen, die sich in absehbarer Zeit abspielen, eigentlich keine Rede mehr ist.

Fluor bildet, soweit mir bekannt, wohl die einzige Ausnahme;

1) Vortrag, gehalten auf der Jahresversammlung der niederl. chemischen Vereinigung (Abteilung für allg. Chemie) am 19. Juli 1921 zu Groningen und in holländischer Sprache erschienen im „Chemisch Weekblad", Band 18 (1921). Die vorliegende Publikation in deutscher Sprache geschieht mit Genehmigung der Schriftleitung des „Chemisch Weekblad".

nach Moissan und Dewar[1]) verbinden sich Fluor und Wasserstoff bei — 253° C, der Siedetemperatur des Wasserstoffs unter Atmosphärendruck, miteinander unter starker Wärmeentwicklung und Lichtausstrahlung; auch Schwefel, Phosphor und Eisen gehen mit Fluor bei dieser Temperatur Verbindungen ein, aber ohne Feuererscheinung. Doch bei dieser Ausnahme scheint es zu bleiben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei diesen Temperaturen im allgemeinen so gering geworden, daß sie sich quantitativen Bestimmungen entziehen. Es läßt sich dann auch tatsächlich über die Chemie bei niederen Temperaturen nicht viel erzählen.

Mehr oder weniger zum Gebiet der Chemie würde man noch biologische Untersuchungen rechnen können, z. B. die über den Einfluß von niederen Temperaturen auf die Keimkraft der Samen, ein Thema, über das mehrere Forscher gearbeitet haben. Ich erwähne hier kurz die bemerkenswerten Untersuchungen von Pater Rahm[2]), der 1920 und 1921 Tardigraden, Nematoden und Rotatorien, alles Vertreter der sogenannten „Moosfauna", zu Bonn der Temperatur von fester Kohlensäure und flüssiger Luft, zu Leiden der Temperatur von flüssigem Wasserstoff und flüssigem Helium aussetzte. Rahm hat im Anschluß an diese Versuche feststellen können, daß diese Tiere, die in asphyktischem Zustande eine Austrocknung über Monate und mitunter Jahre vertragen können, ebenfalls eine Abkühlung auf — 271,8° C für einige Stunden und selbst eine Abkühlung auf — 194° C (flüssige Luft) 5 Tage lang aushalten können. Es eröffnen sich hier interessante Fragen auf physiologischem und anatomischem Gebiete, Fragen, die Rahm angeregt haben, seine Untersuchungen in verschiedenen Richtungen zu Bonn und Leiden fortzusetzen. Aber die Biologie liegt zu weit entfernt von dem Studiengebiet der meisten von Ihnen und, ich kann wohl hinzufügen, auch von meinem, so daß Sie von mir nicht erwarten werden, daß ich mich in dieser Versammlung noch weiter über biologische Versuche verbreite.

Wir wenden uns also den physikalischen Untersuchungen zu, und hier finden wir ein Gebiet, auf dem schon viel Ergebnisse vorliegen, und das obendrein so reich an Perspektiven ist, daß es mir schwer genug fallen wird, in der mir zugemessenen Zeit Ihnen eine einiger-

---

1) H. Moissan u. J. Dewar, Compt. rend. **136**, 758, 1903; Bull. Soc. chim. (3) **29**, 432, 1903.

2) P. Gilbert Rahm, Ber. Kgl. Akad. d. Wissensch. Amsterd. **29**, 499, 1920 u. **30**, 299, 1921.

maßen vollständige Vorstellung von der Bedeutung der Physik bei niederen Temperaturen zu geben. Ich muß mich also sehr einschränken. Ich gehe auf die Herstellung tiefer Temperaturen, also auf die Verflüssigung von Gasen nicht ein, ebensowenig auf die Technik der genauen Messungen, auf die Thermometrie, auf technische und industrielle Anwendungen, und bitte um Ihre Aufmerksamkeit für eine Erörterung der Bedeutung von physikalischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen unter einem rein wissenschaftlichen Gesichtspunkt.

Ganz allgemein kann man behaupten, daß nahezu alle physikalischen Erscheinungen von der Temperatur abhängen. Die Temperatur wird also stets von Einfluß, und oft von großem Einfluß sein auf die Art, in der die Erscheinungen sich uns darbieten. Man kann sich die molekulare Wärmebewegung als Störung vorstellen, die die Erscheinungen verwirrt und verschleiert, so daß sie sich kaum rein und ungestört darbieten, wenn nicht die Wärmebewegung beinahe oder ganz zum Stillstand gebracht ist [1]).

Viele Erscheinungen sollen auch bei niederer Temperatur viel intensiver werden, woraus folgt, daß man bei niederen Temperaturen mitunter viel größere Genauigkeit der Messungen erzielen kann. Es ist dies besonders von Bedeutung, wenn man Abweichungen von allgemeinen Gesetzen kennen lernen will.

Bei vielen Erscheinungen ist es ferner grundlegend wichtig, bestimmte Stoffe in möglichst großen Temperaturgebieten zu beobachten. Die Größe eines Temperaturgebietes wird nun nicht gemessen durch die Differenz der Temperaturen des Anfangs- und Endpunktes, sondern durch die Differenz der Verhältnisse dieser Temperaturen zu einer charakteristischen Temperatur. Daß man große Intervalle „reduzierter" Temperatur am ehesten mit Messungen bei tiefen Temperaturen wird erreichen konnen, ist nach dem Gesagten wohl deutlich.

Die Behandlung einiger Klassen von Erscheinungen, deren Untersuchung besonders wichtige Resultate ergeben hat, wird uns Gelegenheit geben, diese hier nur kurz angedeuteten allgemeinen Gesichtspunkte zu erläutern und auszuarbeiten.

Ich werde dabei öfter über die Arbeiten zu sprechen haben, die in Prof. Kamerlingh Onnes' großartiger Schöpfung, dem kryogenen

1) H. Kamerlingh Onnes, Troisième Conseil de physique, Brüssel, Rapport IV, 6, 1921, Suppl. Nr. 44a; C. A. Crommelin, Le génie civil 64, 245, 1914.

Laboratorium[1]) zu Leiden stattfanden, und häufig die Dinge aus einem Leidener Gesichtspunkt zu betrachten haben.

Man wird mich, wie ich hoffe, dabei nicht verdächtigen, „pro domo“ zu reden, oder besser gesagt für meinen hochgeehrten Lehrmeister. Aber es ist nun einmal Tatsache, daß das Leidener Laboratorium das einzige ist, das ganz für Messungen bei niederen Temperaturen spezialisiert ist, und daß Leiden der Löwenanteil von allen bisher unternommenen physikalischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zukommt. Außerdem sind die Untersuchungen bei den allertiefsten Temperaturen, nämlich denen des flüssigen Heliums, ausschließlich hier unternommen, denn das Leidener Laboratorium ist noch immer das einzige, das über flüssiges Helium verfügt.

Dem historischen Gange folgend, stellen wir die Gruppe von Untersuchungen über die thermische Zustandsgleichung von einfachen Stoffen und von Mischungen in den Vordergrund. Denn auf dieses Gebiet richtete Kamerlingh Onnes zuerst bei der Gründung seines Laboratoriums sein Augenmerk, und auf diesem Gebiete sind auch die ersten Schritte unternommen worden. Man ließ sich damals leiten durch die Theorie von der Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands und das Gesetz der übereinstimmenden Zustände von van der Waals.

Wir wiesen schon auf die große Bedeutung der Untersuchung eines Stoffes in einem möglichst großen Intervall reduzierter Temperaturen hin[2]). Wäre das Gesetz der übereinstimmenden Zustände streng gültig, dann würde diese Untersuchung nicht nötig sein. Man könnte dann die Zustandsgleichung für ein sehr großes Gebiet reduzierter Temperaturen aus Messungen bei leicht herstellbaren Temperaturen an einer Reihe von Stoffen mit steigenden kritischen Tem-

1) Diese Untersuchungen sind sämtlich zu finden in den „Communications from the physical laboratory of the University of Leiden“ und in den dazu gehörenden „Supplements“ und zum weitaus größten Teil auch in den Sitzungsberichten der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Diese Abhandlungen werden weiterhin als „Comm.“ und „Suppl.“ zitiert. Allgemeine Übersichten über die Arbeiten findet man in den „Supplements“ (Rektoratsrede, Nobelrede, Berichte für die 3 internationalen „Kältekongresse“ Paris, Wien, Chicago-Washington, sämtlich von Kamerlingh Onnes); außerdem in C. A. Crommelin, Le génie civil **64**, 245, 1914. Besonders mache ich aufmerksam auf Suppl. Nr. 23: H. Kamerlingh Onnes u. W. Keesom, Die Zustandsgleichung (Enzykl. d. math. Wiss. V, 10).

2) H. Kamerlingh Onnes, Rectorale oratie, 8. Febr. 1904 (Jahrbuch der Reichsuniversität Leiden 1903—1904, Beilage I).

peraturen (vom Helium zum Quecksilber hin) aufbauen. Will man dies mittels einer Fläche in einem Druck-Volumen-Temperatur-Koordinatensystem erläutern, so kann man sagen, die reduzierte Zustandsfläche wäre für alle Stoffe genau die gleiche, und man könnte verschiedene Stoffe gebrauchen, um verschiedene Teile dieser Fläche zu bestimmen. Diese verschiedenen Teile würden dann genau aneinanderpassen und zusammen „die" Zustandsfläche bilden.

Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gilt jedoch nicht streng, und es ist nun vom molekular-theoretischen Gesichtspunkt aus von großer Bedeutung, die Abweichungen verschiedener Stoffe untereinander zu bestimmen, und dies nach verschiedenen Richtungen. Obgleich das Zahlenmaterial, das uns zur Verfügung steht, noch dringend nach manchen Richtungen hin der Ausdehnung bedarf (ich brauche nur zu erwähnen, daß Argon noch immer der einzige Stoff mit niederer kritischer Temperatur ist, von dem das Isothermendiagramm in der Nähe des kritischen Punktes [1]) einigermaßen vollständig untersucht ist), hat man doch aus den verfügbaren experimentellen Angaben [2]) über Isothermen, Dampfspannung, Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf (und der daraus folgenden Neigungskonstante der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias) und einer Anzahl anderer Größen von Stoffen wie Sauerstoff [3]), Stickstoff [4]), Wasserstoff [5]), Argon [6]), Neon [7]) und Helium [8]) nennenswerte Schlüsse ziehen können. Schon vor langer Zeit, noch auf Grund von Messungen bei gewöhnlicher Temperatur, konnte man einen Unterschied machen zwischen assoziierenden Stoffen mit großen und nichtassoziierenden, sogenannten normalen Stoffen, mit kleinen Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände. An der fortgesetzten Untersuchung der obengenannten Stoffe, die alle tiefe kritische Temperatur haben und obendrein 1- oder 2atomig, also

1) Comm. Nr. 118, C. A. Crommelin, Inauguraldissertation, Leiden 1910.

2) So gut wie alles ist Leidener Arbeit von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern Braak, Keesom, Mathias, W. J. de Haas, Weber, Cath, Dorsman, Holst, Palacios und dem Verfasser; vgl. auch A. Witkowski, Bull. Acad. Sc. Cracovie. Juni 1905.

3) Comm. Nr. 107a, 121c, 117, 145b, 152d.

4) Comm. Nr. 145b, c, d, 152d.

5) Comm. Nr. 97a, 99a, 100a, b, 127a, b, c, 137d, e, 146a, b, 151c, 152a, 154b.

6) Comm. Nr. 115, 118a, b, 120a, 121b, 128, 131a, c, 138c, 140a.

7) Comm. Nr. 112, 121c, 147d, 151b, 152b, 154a.

8) Comm. Nr. 102a, c, 112, 119, 124b.

von sehr einfacher molekularer Struktur sind, ist in Leiden seit vielen Jahren eifrig gearbeitet worden. Sie hat schon viel Nennenswertes ergeben und verspricht auf die Dauer noch viel interessanter zu werden. Es ist schon gezeigt, daß diese Stoffe, die ohne Zweifel keine Assoziationen aufweisen und die man also nach der alten Terminologie „normal" nennen müßte, doch bemerkenswerte Abweichungen voneinander aufweisen. Den Vergleich führt man am besten aus an der Hand von Zahlenmaterial über die Kurven der Dampfspannungen und Dichten, weil das Material viel vollständiger ist, als das über die Isothermennetze. Zeichnet man die Kurven der reduzierten Drucke und Dichten, dann sieht man, daß die Kurven fallender reduzierter Dampfspannung die Reihenfolge $He—H_2—Ne—Ar—O_2—N_2$ zeigen, die Kurven steigender Flüssigkeitsdichten und fallender Dampfdichten die Reihe $He—H_2—Ne—Ar—N_2—O_2$. Ordnet man die 6 genannten Stoffe nach steigenden kritischen Temperaturen, so erhält man die Reihe $He—H_2—Ne—N_2—Ar—O_2$.

Die merkwürdige Übereinstimmung zwischen diesen 3 Reihen ließ vermuten, daß die Abweichungen dieser Stoffe voneinander in Verbindung stehen mit der Lage der kritischen Temperaturen. Die Reihen stimmen außer der Gruppe $Ar—O_2—N_2$ gut überein, doch muß man dabei bedenken, daß diese 3 Stoffe verhältnismäßig wenig verschiedene kritische Temperaturen haben (Ar und O_2 selbst sehr wenig verschieden), während die kritischen Temperaturen der 3 übrigen Stoffe sehr stark voneinander und von denen der genannten Gruppe abweichen.

Die gegenseitigen Abweichungen der Stoffe dieser Gruppe sind dann auch gering und werden vielleicht auch beeinflußt durch die Tatsache, daß O_2 und N_2 zweiatomig, Ar einatomig ist, während diese Komplikation bei He, Ne und H_2 nicht auftritt (verhält sich doch H_2 nach den Berechnungen von Keesom[1]) schon bei seinem kritischen Punkt ganz wie ein einatomiger Stoff). Daß die genannten Reihen nicht in allen Feinheiten übereinstimmen, braucht uns nicht zu verwundern; es gibt ohne Zweifel allerlei Ursachen, welche Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände hervorrufen können, doch keine dieser Ursachen ist bisher gehörig begründet. Wir nannten schon die Ein- oder Zweiatomigkeit eines Stoffes, die außerdem mit der kritischen Temperatur in enger Verbindung zu stehen scheint. Im allgemeinen haben ja einatomige Stoffe niedrigere kritische Temperaturen als zweiatomige. Nebenbei sei hier erwähnt, daß Xenon mit einer

1) Suppl. Nr. 25.

kritischen Temperatur von + 16,6° C eine eigenartige Ausnahme von dieser Regel zn bilden scheint. Doppelt merkwürdig ist es, daß die Mittellinie und Dichtekurven von Xenon und Sauerstoff so genau übereinstimmen, wie es bei andern Stoffen nie der Fall ist[1]). Wir wiesen schon darauf hin, daß die Kurven reduzierter Dichte der verschiedenen Stoffe einander umhüllen. Mehratomigkeit und höhere kritische Temperatur haben einen erweiternden, Einatomigkeit und niedere kritische Temperatur einen verengenden Einfluß. Es scheinen also bei Xenon der verengende Einfluß des einfachen Moleküls und der erweiternde Einfluß der hohen kritischen Temperatur einander ausgeglichen zu haben.

Wir sprachen bisher ausschließlich über die Vergleichung von Dampfspannungen und Dichten, aber auch durch Vergleichung von Isothermennetzen hat man schon einige auffallende Resultate erzielen können, wenn auch das Material noch verhältnismäßig unvollständig ist. So hat man aus einer graphischen Vergleichung der Isothermennetze von Argon und Wasserstoff auf der einen, und von Neon auf der andern Seite die kritische Temperatur dieses letzten Stoffes schätzen können[2]). Durch eine spätere Bestimmung dieser kritischen Temperatur hat sich herausgestellt, daß die Schätzung durch Vergleichung mit Argon nur einige Zehntel von Graden, die durch Vergleichung mit Wasserstoff dagegen einige Grade von dem genauen Werte abwich. Man würde hieraus also folgern, daß die Isothermennetze von Argon und Neon sehr gut, die von Wasserstoff und Neon viel schlechter übereinstimmen.

Daß wir hier ein Resultat finden, das im Widerspruch mit den Ergebnissen unseres Vergleichs der Dampfspannungen und Dichten zu stehen scheint, braucht uns im ganzen nicht zu befremden. Es ist durchaus nicht nötig, und selbst im allgemeinen nicht zu erwarten, daß Stoffe, die in dieser oder jener Eigenschaft übereinstimmen, dieses auch in andern Eigenschaften tun müssen, und die Erklärung muß in der Tatsache gesucht werden, daß es viele, in etlichen Fällen uns sicher noch unbekannte Ursachen sein können, welche Abweichungen der Stoffe voneinander herbeiführen. Abgesehen von der kritischen Temperatur, deren Einfluß in den besprochenen Fällen sehr prägnant zum Vorschein kommt, kann noch die verschiedene Form der Moleküle, die nicht übereinstimmende Verteilung des mittleren Anziehungs-

---

1) Comm. Nr. 131 a.
2) Comm. Nr. 147 d.

potentials, die damit zusammenhängende eventuelle Bildung von Atomkomplexen, die verschiedene Zusammendrückbarkeit der Moleküle usw. ihren Einfluß geltend machen, doch ist über dies alles noch wenig Sicheres bekannt.

Nach dem Gesagten braucht es uns nicht zu wundern, daß es noch nicht geglückt ist, selbst die ein- und zweiatomigen Stoffe nach ihren Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände in Verbindung mit andern physikalischen oder chemischen Eigenschaften auf befriedigende Weise in Gruppen zu verteilen oder zu ordnen. Zu diesem Zwecke sind schon viele Versuche angestellt worden, u. a. durch Young[1]), Nernst[2]), Mathias[3]) und andere, aber nie ist es geglückt, zu einer befriedigenden Einteilung oder Ordnung zu gelangen, vielleicht gerade weil man sich meistens auf die Diskussion von Abweichungen der einen oder andern bestimmten Größe beschränkte. Das meiste wird sicher durch Vergleichung der ganzen Isothermennetze zu erreichen sein, sowohl vom gasförmigen wie vom flüssigen Zustand, doch sind solche Isothermennetze, wie wir schon sagten, bisher nur von so wenigen Stoffen bekannt, daß in dieser Richtung nicht viele allgemeine Resultate zu erzielen sein werden.

Man würde sich über diese Seite der Untersuchung noch lange verbreiten können, doch eine tiefgehende Diskussion wird auf eine Ausdehnung des Beobachtungsmaterials und auf Klärung und Präzisierung unserer theoretischen Einsicht warten müssen. Daher wollen wir diese Probleme fernerhin auf sich beruhen lassen.

Man wird aus dem Vorhergehenden bei aller Unbestimmtheit und Unvollständigkeit unserer Betrachtungen über die Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände doch wohl den Eindruck bekommen haben, daß die kritische Temperatur ein Faktor von fundamentaler Bedeutung ist. Ihre Bedeutung rührt daher, daß sie ein Maß für die gegenseitige Anziehung der Moleküle ist. Im Zusammenhang hiermit ist die Bedeutung der Verflüssigung des Heliums durch Kamerlingh Onnes (10. Juli 1908) in der wissenschaftlichen Welt so allgemein bekannt, daß es überflüssig ist, hierüber in dieser Versammlung in Breite zu berichten. Ich kann vielleicht noch einfügen, daß mit der

1) S. Young, Phil. Mag. (5) **37**, 1, 1894.
2) W. Nernst, Gött. Nachr. 1906, 1.
3) E. Mathias, Journ. de phys. (4) **4**, 77, 1908 u. „Le point critique des corps purs“, Paris 1904.

Verflüssigung des Heliums die Worte von van der Waals[1]) (noch einige Tage vor dem denkwürdigen Datum ausgesprochen): „Materie ist wohl stets mit Anziehung verknüpft", ihre schönste experimentelle Bestätigung gefunden haben. Zugleich wurde ein Temperaturgebiet der Wahrnehmung zugänglich, daß 10 mal so kalt als das des flüssigen Wasserstoffs und 40 mal so kalt als das der flüssigen Luft war, ein Gebiet, in dem Elektrizität und Materie sich in vielen Fällen schon ungefähr in derselben Weise wie am am absoluten Nullpunkt zu verhalten scheinen. Wir werden hierauf noch ausführlich bei der Besprechung des supraleitenden Zustands von Metallen zurückkommen. Über die Zustandsgleichung ist in diesem Gebiete noch nicht viel bekannt, und was bekannt ist, bedarf noch dringend der Begründnng.

Das Helium ist bisher noch nicht im festen Zustande wahrgenommen worden. Kamerlingh Onnes hat im Anschluß an Versuche, die er in den Jahren 1920 und 1921 angestellt hat, vermutet, daß der Tripelpunkt etwas unterhalb 1^0 absolut gelegen ist. Gegenwärtig werden in Leiden breit angelegte Versuche vorbereitet mit der Tendenz, Helium vielleicht im festen Zustand zu erhalten. Bei diesen Versuchen wird ein Quantum flüssiges Helium durch eine äußerst sinnreiche Einrichtung so gut wie vollkommen gegen alle Wärmestrahlung von außen geschützt und unter sehr niedrigem Druck verdampft, während die Dämpfe von einer Batterie von 20 parallel geschalteten Langmuir-Diffusionspumpen angesogen werden.

Die Untersuchungen bei niederen Temperaturen haben nicht nur unseren Einblick in den molekularen Bau der Materie im gasförmigen und flüssigen Zustand beträchtlich erweitert und erhellt, sondern auch ein ganz neues Licht auf das Wesen des festen, sei es des glasig-amorphen oder des kristallinen Zustands geworfen. Ich erinnere in diesem Zusammenhang besonders an Einsteins Anwendung der Resonatoren von Planck auf die Theorie der spezifischen Wärme, an das Nernstsche Wärmetheorem und an experimentelle Untersuchungen darüber von Nernst und seinen Mitarbeitern und von Kamerlingh Onnes und Keesom, an die Quantenformeln für die spezifischen Wärmen von Einstein, Nernst, Lindemann und Debye, an die Erweiterung, die Planck dem Wärmetheorem gegeben, an die Theorie der Gasentartung, worüber von einer Reihe von Physikern, Tetrode, Sackur, Keesom, Sommerfeld, Planck und Nernst Betrachtungen

1) J. D. van der Waals, Inauguraldissertation, Leiden 1873, S. 92; Cont. I, 2. Abdruck, 1899, S. 109; Ber. Kgl. Akad. d. Wiss. Amsterdam, Juni 1908, S. 145.

und Berechnungen angestellt sind. Art und Umfang dieses Vortrags erlauben jedoch nicht, auf diese umfangreichen Themen noch weiter einzugehen [1]). Über die experimentelle Probe der letzten Theorie will ich noch hinzufügen, daß aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von Palacios und Kamerlingh Onnes hervorgegangen ist, daß die Entartungserscheinungen, die Sackur [2]) seinerzeit bei Wasserstoff und Helium gefunden zu haben meinte, in Wirklichkeit nicht bestehen.

Was die Gemische anlangt, so gilt an erster Stelle unsere Aufmerksamkeit einem eigenartigen Versuch von Kamerlingh Onnes von 1908 [3]). Bei einer Mischung von 86 Proz. Wasserstoff und 14 Proz. Helium mit einer Temperatur von -253^0 C und einem Druck von 49 Atmosphären zeigte es sich, daß die Gasphase schwerer wird als die Flüssigkeitsphase und daß beide Phasen unter dem Einfluß der Schwerkraft die Plätze vertauschen. Das Gas sank in die Flüssigkeit hinab. Diese Erscheinung, die natürlich nur bei Gemischen möglich ist, hat Kamerlingh Onnes und Keesom zu interessanten Betrachtungen [4]) auf dem Gebiet der Theorie der Gemische von van der Waals veranlaßt, wobei besonders von der ψ-Fläche Gebrauch gemacht wurde. Leider sind diese Erscheinungen nicht weiterhin quantitativ-experimentell untersucht. Das Zahlenmaterial über die Zustandgsgleichung von Gemischen bei niederen Temperaturen ist noch äußerst gering. Und doch verlangt man nach diesem Material nicht allein in wissenschaftlicher Hinsicht, sondern auch im Hinblick auf die Technik des Fraktionierens von atmosphärischen Gasmischungen (Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Neon, besonders für die technische Herstellung von Sauerstoff und, was Argon und Neon betrifft, für die Glühlampenfabrikation). Ich weise auf die Untersuchung von Holst und Hamburger [5]) hin, über Mischungen von Argon und Stickstoff, und auf eine vorläufige Untersuchung über kritische Erscheinungen der Luft von Kuenen und Clark [6]). Gegenwärtig ist in Leiden die Fortsetzung dieser Untersuchung in vollem Gange. Es handelt sich um die Untersuchung einer

1) Zusammenfassung in: W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle (Saale), 1918.

2) O. Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 563, 1914.

3) Comm. Nr. 96a.

4) Comm. Nr. 96b, c; Suppl. Nr. 15, 16, 18b.

5) G. Holst u. L. Hamburger, Ber. Akad. d. Wiss. Amsterdam, Okt. 1915.

6) Comm. Nr. 150b.

Anzahl Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff, wobei Isothermen im kritischen Gebiet, Kondensationserscheinungen, kritische Erscheinungen, Sättigungskurven bestimmt werden. Wir können der Veröffentlichung mit Interesse entgegensehen.

Die Untersuchungen über die Zustandsgleichung haben, besonders was Gase und Flüssigkeiten betrifft, lange Zeit kein sehr großes Interesse gefunden. Wenn die Anzeichen nicht trügen, scheint das jetzt anders zu werden. Die theoretischen Betrachtungen von Keesom [1]) über elektrische Dipole und Quadrupole in den Molekülen, im Zusammenhang mit dem zweiten Virialkoeffizienten in der empirischen Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes, ferner der Versuch von Debye [2]), die Kohäsionskräfte von van der Waals elektrisch zu erklären, die daran von Keesom [3]) geübte Kritik, die Auffassungen von Byk [4]) von der Quantelbarkeit des Flüssigkeitszustandes haben in letzter Zeit wiederum die Aufmerksamkeit auf sich gerichtet und gezeigt, wie notwendig das Zahlenmaterial über die Zustandsgleichung bei niederen Temperaturen ist.

An diesem ist jedoch (und glücklicherweise) auch in der Periode des geringeren Interesses in Leiden experimentell, und berechnend und diskutierend besonders von van Laar [5]), beharrlich und voll Vertrauen weitergearbeitet worden, so daß das jetzt gesammelte Material, so viel auch noch daran fehlt, den Theoretikern nur allzu willkommen ist. Es ist durchaus keine übertriebene Behauptung, daß sorgfältige Messungen über die Zustandsgleichung bei niederen Temperaturen täglich an Wert gewinnen und auf die Dauer sich als unentbehrlich für die Einsicht in die molekulare und atomistische Struktur der Materie erweisen werden. Bedenkt man ferner, daß bei der Anwendung der Quantentheorie auf die Thermodynamik und Gastheorie vermutlich das meiste durch Messungen bei tiefen Temperaturen wird geleistet werden müssen, so werden obige Betrachtungen über die Zustandsgleichung, wie ich hoffe, die grundlegende Bedeutung von genauen Messungen bei niederen Temperaturen auf diesem Gebiet genügend erläutert haben.

---

1) Suppl. Nr. 24a, b, 25, 26, 30a, 39a, b, c.

2) P. Debye, Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920.

3) W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. **22**, 129, 1921.

4) A. Byk, Phys. Zeitschr. **22**, 15, 1921; Ann. d. Phys. **66**, 157, 1921.

5) J. J. van Laar, Zahlreiche Verhandlungen der letzten Jahre in d. Ber. Akad. d. Wiss. Amsterdam, im Journ. de chimie phys., im Chemisch Weekblad usw.

II[1]).

Ein anderes Kapitel der Physik, für dessen Studium die Untersuchungen bei niederen Temperaturen schon viel Interessantes ergeben haben und in Zukunft noch viel mehr versprechen, bildet der Magnetismus, besonders der Para- und Ferromagnetismus. Schon vor vielen Jahren hat Curie aus seinen Versuchen, in erster Linie aus denen mit Sauerstoff, ein Gesetz abgeleitet über die Abhängigkeit der Suszeptibilität paramagnetischer Körper von der Temperatur. Nach diesem ursprünglich ganz empirisch abgeleiteten Gesetz ist die Suszeptibilität der Volumeneinheit der Dichte direkt, der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Betrachtet man die Suszeptibilität der Gewichtseinheit, die man auch wohl spezifische Magnetisierung nennt, so ist diese natürlich ohne weiteres der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Gewöhnlich arbeitet man mit der Suszeptibilität der Gewichtseinheit (χ), und das Gesetz von Curie wird dann ausgedrückt durch die Formel $\frac{1}{\chi} = CT$. Eine theoretische Begründung dieses Gesetzes hat Langevin[2]) in seiner berühmten Theorie vom Paramagnetismus gegeben.

Das wichtigste Moment in dieser Theorie ist, daß darin der Paramagnetismus von verdünnten Körpern (Gasen und verdünnten Lösungen), Körpern also, bei denen man in erster Näherung von der gegenseitigen magnetischen Wirkung der Moleküle absehen kann, aufgefaßt wurde als ein statistisches Problem. Langevin betrachtete die Moleküle als feste Systeme, die mit konstanten magnetischen Momenten ausgerüstet sind, und die sich um ihren Mittelpunkt drehen und an der Wärmebewegung teilnehmen können. Durch Anwendung der Sätze der statistischen Mechanik auf ein solches System von Molekülen konnte Langevin dem Gesetz von Curie eine theoretische Grundlage geben.

1) Bei der Zusammenstellung der Übersicht über den Magnetismus und das elektrische Leitungsvermögen bei niederen Temperaturen habe ich zwei zurzeit noch nicht veröffentlichte Berichte von Kamerlingh Onnes benutzen dürfen. (Ber. IV b, I u. II für das 3. „Conseil de physique Solvay", das im April 1921 in Brüssel stattfand.) Ich spreche Prof. Kamerlingh Onnes hiermit meinen besonderen Dank dafür aus, daß er mir diese Berichte schon jetzt zur Einsicht und zum Studium überlassen hat, sowie für manchen nützlichen Ratschlag beim Redigieren dieses Vortrages. (Seitdem sind die beiden Berichte erschienen als Suppl. Nr. 44.)

2) P. Langevin, Ann. de chimie et de phys. (8) 4, 70, 1905; Journ. de phys. (4) 4, 678, 1905.

Er konnte ferner für die paramagnetischen Körper einen ebensolchen Sättigungszustand vorhersagen, wie er bei den ferromagnetischen Körpern bekannt ist. Läßt man auf einen paramagnetischen Körper ein äußeres magnetisches Feld einwirken, so ist nach Langevin die Magnetisierung des Körpers bei schwachen und mittelstarken Feldern dem äußeren Feld proportional, nähert sich jedoch bei sehr starken Feldern asymptotisch einem konstanten Höchstwert.

Dieser Sättigungszustand entspricht einer vollkommen parallelen Einstellung der Moleküle. Die Wärmebewegung widersetzt sich der Gleichrichtung, und sie ist bei gewöhnlicher Temperatur stark genug, um mit Erfolg den stärksten Feldern unserer kräftigsten Elektromagneten widerstehen zu können. Daher hat man bei gewöhnlicher Temperatur noch nie eine Spur von paramagnetischer Sättigung wahrnehmen können. Was man in dieser Hinsicht bei tiefen Temperaturen beobachtet hat, werden wir bald bei der Besprechung der experimentellen Untersuchungen sehen.

Die Ausdehnung dieser Theorie auf amorphe feste Stoffe bringt viele Schwierigkeiten mit sich. Aber man kann doch plausibel machen, daß das statistische magnetische Gleichgewicht für einen amorphen festen Stoff durch denselben Ausdruck bestimmt wird wie für ein Gas oder für eine verdünnte Lösung. Dasselbe gilt selbst für Kristalle, doch wird man dort im allgemeinen mit dem Durchschnitt der in 3 zueinander senkrechten Richtungen auftretenden Magnetisierung rechnen müssen.

Aus der Theorie von Langevin folgt also erstens, daß die spezifische Magnetisierung umgekehrt proportional der Temperatur ist und zweitens, daß sie (wenigstens wenn man die allerstärksten Felder aussondert) der Feldstärke proportional ist. Die Größe, auf die es in dieser Theorie ankommt, ist somit $\frac{H}{T}$ ($H =$ Stärke des äußeren Feldes, $T =$ absolute Temperatur); sie wird von Langevin das effektive Feld genannt. Stellt man sich das Verhältnis der Magnetisierung σ zur Sättigungsmagnetisierung σ_∞ als Funktion dieses effektiven Feldes vor, so erhält man die bekannte Kurve von Langevin, die uns das gesamte Verhalten eines paramagnetischen Körpers bei allen Feldstärken und Temperaturen zeigt[1]).

Die Übereinstimmung zwischen dieser Theorie und dem Experiment ist nun in vielen Fällen so gut erwiesen, daß man die Sättigungs-

1) Siehe Fig. 1. In dieser Figur ist a eine dem effektiven Felde proportionale Größe; σ_0 steht irrtümlich für σ_∞.

magnetisierung mit ziemlich großer Sicherheit und Genauigkeit selbst aus Beobachtungen berechnen kann, die noch sehr weit von dem Sättigungszustand entfernt sind.

Weiss konnte auf Grund dieser Theorie eine Erklärung der Erscheinungen der ferromagnetischen Körper geben durch die Einführung des „molekularen Feldes". Seine Hypothese läuft darauf hinaus, daß er annimmt, daß aus den nicht näher definierten Wirkungen der Moleküle aufeinander Kräfte hervorgehen, die dieselbe Wirkung haben wie ein gleichförmiges magnetisches Feld. Dieses Feld ist der Magneti-

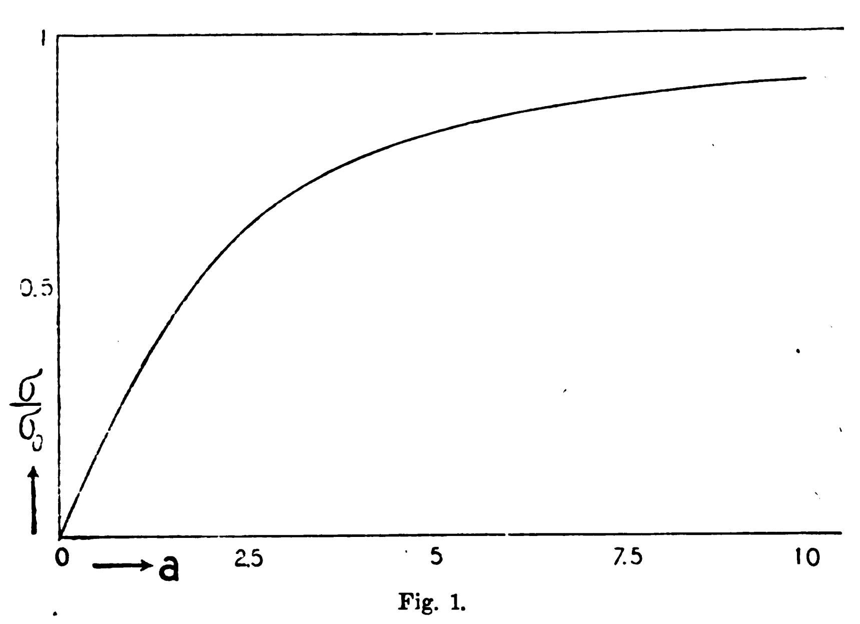


Fig. 1.

sierung proportional und mit ihr gleichgerichtet. Das molekulare Feld ist viel stärker als die äußeren Felder, die wir auf den Körper einwirken lassen können. Was man nun bei der Magnetisierung beobachtet, ist nicht die direkte Wirkung des äußeren Feldes (dafür ist es viel zu schwach im Vergleich mit dem molekularen Feld), sondern mehr oder weniger das Gerichtetwerden des molekularen Feldes durch das äußere Feld.

Man hat bisher gar nicht einsehen können, wie und warum dies molekulare Feld entsteht. Trotzdem hat sich diese Hypothese als sehr fruchtbar erwiesen. Durch sie konnte Weiss erklären, wie ferromagnetische Körper (Eisen, Kobalt, Nickel, Magnetit) eine Magneti-

sierung ohne ein äußeres magnetisches Feld haben können, ferner wie es kommt, daß ferromagnetische Körper oberhalb einer charakteristischen Temperatur, dem Curiepunkt (Eisen + 760° C, Nickel + 360° C, Magnetit + 590° C), ihren ferromagnetischen Charakter ganz verlieren und sich weiterhin paramagnetisch verhalten.

Bei ferromagnetischen Körpern unterhalb des Curiepunktes ist ein Sättigungszustand seit langem bekannt und bei Eisen kann man selbst bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe sehr starker Felder eine Magnetisierung herstellen, die sicher nicht viel von der Sättigungsmagnetisierung abweicht. Für die Berechnung dieser Sättigungsmagnetisierung aus Beobachtungen, die sehr weit davon entfernt sind, liegen die Dinge nicht so günstig wie bei den paramagnetischen Körpern. Die Theorie vom Ferromagnetismus ist nicht so fest gegründet wie die vom Paramagnetismus und enthält außerdem mehr hypothetische Elemente. Die experimentelle Untersuchung der ferromagnetischen Körper bietet jedoch, wir wir sehen werden, den großen Vorteil, daß man bei ihnen viel größere Aussicht hat, den Sättigungszustand zu erreichen als bei den paramagnetischen Körpern.

Diese flüchtige Übersicht über einige moderne theoretische Einsichten über den Magnetismus war nötig, um das Verständnis des Folgenden zu erleichtern. Die große Bedeutung magnetischer Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ist hier und dort schon deutlich hervorgegangen. Wir wollen dies nun etwas näher beleuchten.

Eine der wichtigsten experimentell zu beantwortenden Fragen, die mit den soeben skizzierten Theorien in Verbindung stehen, war die nach der Größe des molekularen magnetischen Moments. Seine Bestimmung kann natürlich nur durch Beobachtung der Wirkung einer großen Anzahl von Molekülen geschehen. Sie wird am leichtesten und zuverlässigsten sein, wenn wir in dem zu untersuchenden Stoff eine vollständige magnetische Sättigung herbeiführen können. In diesem Falle braucht man mit dem Einfluß der Wärmebewegung und den Wirkungen der Moleküle aufeinander nicht zu rechnen.

So lag es denn auf der Hand, dies mit tiefen Temperaturen zu versuchen. Weiss und Kamerlingh Onnes[1]) haben 1910 bei Eisen und Nickel bei einer Temperatur von — 253° C den magnetischen Sättigungszustand beobachtet. Bei den beiden anderen untersuchten Stoffen, Kobalt und Magnetit ($Fe_3 O_4$) waren alle Bemühungen vergeblich. Für Eisen und Nickel konnte also das molekulare magnetische

1) Comm. Nr. 114.

Moment auf direkte Weise berechnet werden, und diese Ergebnisse sind Weiss eine große Stütze gewesen, als er auf den Gedanken kam, daß möglicherweise die molekularen Momente aller Stoffe ganzzahlige Vielfache eines elementaren magnetischen Moments wären. Weiss hat diesen Gedanken näher ausgearbeitet, indem er das genannte Material mit dem von ihm selbst, von Foëx und Bloch und mit dem von Pascal verband. Auf diese Weise konnte er feststellen, daß wirklich zwischen den molekularen Momenten einer großen Anzahl von Stoffen rationale Verhältnisse bestehen [1]). Für das elementare Moment, dem Magneton, berechnet Weiss einen Wert von $16{,}4 \times 10^{-22}$ C.G.S.-Einheiten, und man kann nun für mehrere Stoffe angeben, wieviel Magnetonen das Molekül enthält. So sehr diese Ergebnisse auch unsere Bewunderung erwecken, so kann doch nicht verschwiegen werden, daß diese Theorie der Magnetonen noch ernste Schwierigkeiten ergibt, wie auch ganz kürzlich erst wieder aus einigen Beobachtungen von Bauer, Weiss und Picard [2]), von Theodorides [3]) hervorgegangen ist. Sie wird denn auch nicht allgemein anerkannt.

Von großer Bedeutung unter dem Gesichtspunkt der kryogenen Untersuchungen sind auch die paramagnetischen Körper, die mehr oder weniger genau dem Gesetz von Curie gehorchen, da man durch Herabsetzung der Temperatur effektive Felder verwirklichen kann, von denen man bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal würde träumen können. Die äußeren Felder in einem Interferrikum von z. B. einem cm^3 kann man nicht viel stärker machen als ungefähr 50000 Gauß. Erniedrigt man jedoch die Temperatur von 300^0 abs. auf 3^0 abs., dadurch daß man den zu untersuchenden Körper in flüssiges Helium taucht, so macht man das effektive Feld damit 100 mal so stark, und man erhält so ein effektives Feld, an dessen Verwirklichung bei Zimmertemperatur niemals würde zu denken sein. Aber schon bei Temperaturen von flüssigem Wasserstoff werden die Erscheinungen 15 bis 20 mal stärker und die Messungen viel genauer. Dieser Umstand ist von großer Bedeutung beim Feststellen der Abweichungen von dem Gesetz von Curie. Mit diesen Abweichungen werden wir uns noch besonders befassen müssen. Kurzum, die Erscheinungen sollen sich bei tiefen Temperaturen kräftiger und reiner vor uns abspielen als bei gewöhnlicher Temperatur, sie sollen ja weniger gestört werden durch die Wärmebewegung. Bei

---

1) Journ. de physique (5) **1**, 977, 1911.

2) E. Bauer, P. Weiss u. A. Picard, Compt. rend. **167**, 484, 1918 und E. Bauer u. A. Picard, Journ. de phys. et de radium (6) **1**, 97, 1920.

3) Prixos Theodorides, Thèse. Zürich 1921.

extrem tiefen Temperaturen würde man also das Auftreten einer paramagnetischen Sättigung erwarten können.

Messungen von Kamerlingh Onnes[1]) an kristalliertem Gadoliniumsulfat ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$) bei der Temperatur des flüssigen Heliums haben nun tatsächlich deutlich auf die Existenz der paramagnetischen Sättigung hingewiesen, die bisher nur theoretisch von Langevin vorausgesagt war, von der man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur aus Mangel an einem genügend kräftigen effektiven Feld niemals eine Spur hat finden können.

Noch in einer andern Hinsicht ist dies Gadoliniumsulfat ein eigenartiger Stoff[2]). Er gehorcht nämlich bis zu 2^0 abs. dem Gesetz von Curie (siehe Fig. 3). Bedenkt man nun, daß das Curiesche Gesetz von Langevin aus rein klassisch statistisch-mechanischen Betrachtungen heraus gefunden wurde, während doch bei 2^0 abs. von klassischer Behandlung der Erscheinungen keine Rede mehr ist, so muß dieser übertriebene Gehorsam zum Gesetz von Curie wohl sehr wunderbar genannt werden. Ehrenfest[3]) hat denn auch schon einen Versuch gemacht, um dieses sonderbare regelmäßige Verhalten mit Hilfe der Quantentheorie zu erklären. Man kennt außer Gadoliniumsulfat nur noch Eisenalaun (Ferriammoniumsulfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 24 H_2O$), das bis zu sehr tiefen Temperaturen (flüssigem Wasserstoff) ein „normales" Verhalten zeigt[4]). Erwarten kann man ferner das Verhalten (in Verbindung mit der ursprünglichen Theorie von Langevin) in magnetischer Hinsicht bei stark verdünnten Stoffen, aber hierüber bestehen bis jetzt noch keine Beobachtungen.

Von besonderer Bedeutung sind die Untersuchungen von Kamerlingh Onnes, Perrier und Oosterhuis über flüssigen und festen Sauerstoff[5]). Dieses ist nämlich der einzige Stoff, den man auf magnetischem Gebiet in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Aggregatzuständen untersuchen kann (die übrigen Gase sind in magnetischer Hinsicht inaktiv) und der obendrein noch allerlei Merkwürdiges aufweist. Der gasförmige Sauerstoff gehorcht dem Gesetz von Curie, doch treten beim flüssigen Sauerstoff Abweichungen auf, sodaß der Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und der Temperatur wiedergegeben werden kann durch ein abgeändertes Gesetz von Curie

---

1) Comm. Nr. 140d.
2) Comm. Nr. 122a, 129b, 140d.
3) P. Ehrenfest, Ber. Kgl. Akad. d. Wiss. Amsterdam, Dez. 1920.
4) Comm. Nr. 139e.
5) Comm. Nr. 122a, 124a, 132e, 134d, 139c, d.

$$\frac{1}{\chi} = C(T + \Delta).$$

Beim Tripelpunkt —218,2° C, also bei dem Übergang von flüssigem in festen Sauerstoff macht die Suszeptibilität einen großen Sprung nach unten, um darauf bei ungefähr —240,3° C[1]) nochmals plötzlich stark zu sinken (siehe Fig. 2).

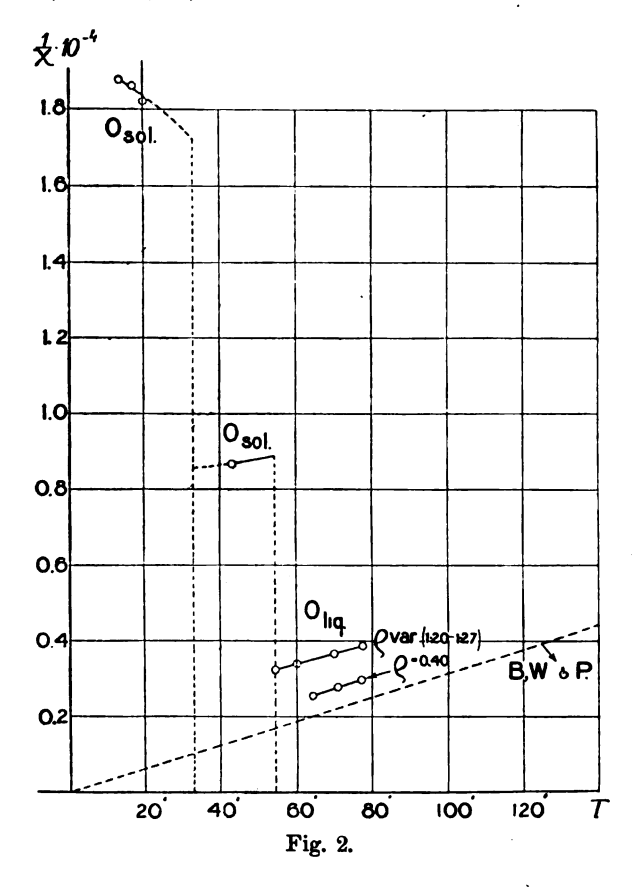


Fig. 2.

Die eigenartige und regelmäßige Weise, wie flüssiger Sauerstoff von dem Gesetz von Curie abweicht, regte an, nach einer Erklärung

1) Diese Temperatur stimmt nicht überein mit der Umwandlungstemperatur zwischen den beiden festen Modifikationen des Sauerstoffs (ungefähr —225° C) von W. Wahl, Zeitschr. f. phys. Chem. 84, 1913; Proc. R. S. 88, 61, 1913; vgl. auch T. Estreicher, Bull. Ac. Cracovie, Dez. 1913.

hierfür zu suchen und Hypothesen aufzustellen. Kamerlingh Onnes und Perrier bemerken, daß ein negatives molekulares Feld, Keesom, daß eine Veränderung in der Wärmebewegung auf Grund der Quantentheorie die Erscheinung würde erklären können. Kürzlich hat auch Keesom[1]) Berechnungen veröffentlicht, die er im Anschluß an eine Bemerkung von Kamerlingh Onnes über die Möglichkeit einer molekular-statistischen Erklärung der Erscheinungen angestellt hat. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß man für das Auftreten des Δ noch keine befriedigende theoretische Erklärung gefunden hat.

An Abweichungen vom Curieschen Gesetz unterscheidet Kamerlingh Onnes[2]) 1. die allgemeine Anomalie, oder Anomalie der ersten Klasse (d. i. die Anomalie, von der wir gerade gesprochen haben, und die nicht auf die niederen Temperaturen beschränkt ist, $\Delta =$ konst. positiv oder negativ) und 2. die kryomagnetische Anomalie, die speziell für die niederen Temperaturen charakteristisch ist, und die sich darin äußert, daß das Δ bei sehr tiefen Temperaturen die Neigung hat, größer zu werden. Eine Extrapolation nach dem absoluten Nullpunkt würde hier auf ein Konstantwerden der Suszeptibilität im Gebiet der allertiefsten Temperaturen hinweisen, eine Voraussetzung, die vielleicht mit Hilfe der Quantentheorie würde erklärt werden können.

Meistens scheinen wohl beide Anomalien zusammen aufzutreten. Diese Vereinigung haben Kamerlingh Onnes und Oosterhuis, von dem die meisten der genannten Untersuchungen über kristallisierte Stoffe herrühren, unter anderem gefunden bei kristallisiertem wasserfreiem Mangansulfat ($MnSO_4 \cdot Anh.$), (siehe Fig. 3)[3]); Dysprosiumoxyd (Dy_2O_3)[4]) weist dagegen bis zu -259^0 C ausschließlich die allgemeine Anomalie mit $\Delta = +16$ auf, während Ferrosulfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)[5]) und wasserhaltiges Mangansulfat ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$)[6]) bei -253^0 C nur die kryomagnetische Anomalie zeigen. Einige Andeutungen lassen vermuten, daß bei Ferrosulfat die Suszeptibilität nicht konstant wird, sondern einem Höchstwert zustrebt. Mit Sicherheit ist dies jedoch noch nicht festgestellt.

---

1) W. H. Keesom, Ber. Kgl. Akad. d. Wiss. Amsterdam, Febr. 1921. Man findet dort auch eine Übersicht über die verschiedenen Hypothesen, die aufgestellt sind, um die Abweichungen von dem Gesetz von Curie zu erklären.

2) Suppl. Nr. 44a I.

3) Comm. 132e.

4) Comm. Nr. 122a, 129b, 132e.

5) Comm. Nr. 122a, 124a, 129b, 132e, 139e.

6) Comm. Nr. 132e.

Die Stoffe mit der allgemeinen Anomalie, von denen wir bisher gesprochen haben, weisen ein positives Δ auf, also eine Suszeptibilität, die kleiner ist als normal, und die einem negativen molekularen Feld würde entsprechen können. Dies Vorzeichen des molekularen Feldes überrascht uns, weil das ursprüngliche, bei den ferromagnetischen Körpern von Weiss eingeführte molekulare Feld positiv ist. Bei sehr tiefen Temperaturen (flüssigem Wasserstoff) kennt man bis jetzt noch keine Stoffe mit einem positiven molekularen Feld. Bei der Tem-

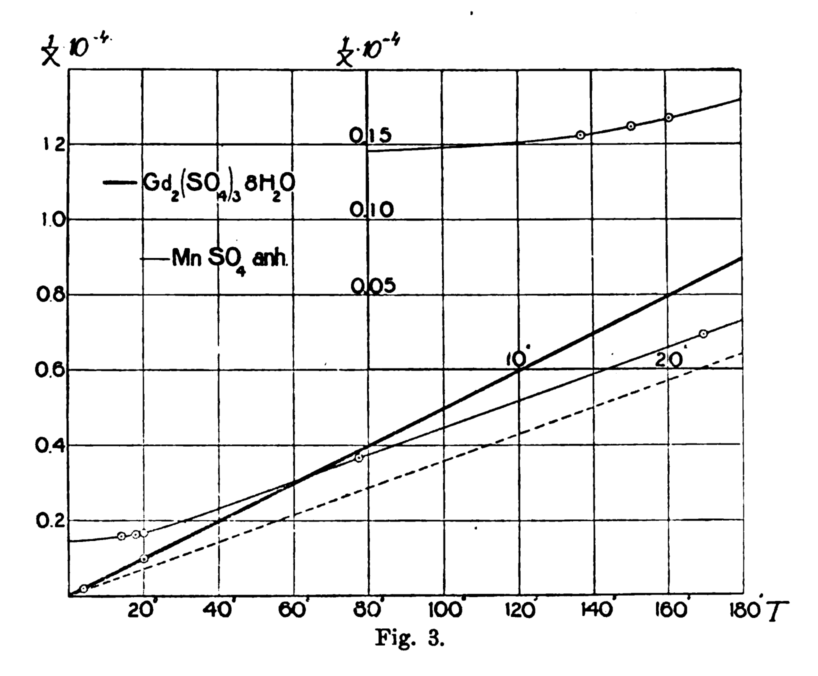


Fig. 3.

peratur von flüssiger Luft jedoch und bei höheren Temperaturen, oberhalb von 0° C ist ein positives molekulares Feld wahrgenommen von Honda, Ishiwara, Theodorides u. a., namentlich bei einer Anzahl von Chloriden.

Wenn man nun bedenkt, daß ferromagnetische Körper unmittelbar oberhalb ihres Curiepunktes ein positives molekulares Feld haben, daß aber bei einigen von diesen Stoffen dies Feld bei höheren Temperaturen negativ wird (Weiss und Foëx fanden diese Erscheinung bei γ-Eisen und einigen ferromagnetischen Legierungen), so würde man mit gutem Grund erwarten können, daß paramagnetische Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur eine Abweichung im Sinne der allgemeinen Anomalie

mit positivem oder negativem Δ aufweisen, bei niederer Temperatur ferromagnetisch werden könnten. Obgleich man in Leiden schon oft gemeint hat, dieser Erscheinung auf der Spur zu sein (unter anderem bei Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$)[1]), ist es bis jetzt noch nicht geglückt, sie streng experimentell zu beweisen.

Die magnetischen Untersuchungen über Eisenmangan- und Eisennickellegierungen sind auch schon wiederholt bis zu der Temperatur der flüssigen Luft ausgedehnt worden, unter anderem durch die schon mehr als 20 Jahre alte Untersuchung von Hopkinson und die vollständige Serie von Messungen von Hegg[2]). Eine interessante Untersuchung von Kamerlingh Onnes, Hadfield und Woltjer[3]) über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstahl und Manganstahl bei niederen Temperaturen verdient erwähnt zu werden. Der Zweck dieser Untersuchungen war hauptsächlich, nachzuspüren, ob die Eisenmanganlegierungen mit hohem Mangangehalt (von $\pm$ 16 Proz. ab), die bei gewöhnlicher Temperatur nicht ferromagnetisch sind, nach einem Bad in flüssigem Wasserstoff oder flüssigem Helium dies auch noch sein würden, wie man es von einigen Sorten von Nickelstahl weiß. Das Resultat war, daß dies nicht der Fall ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen in vieler Hinsicht überein mit den Resultaten von Gumlich[4]) betreffend Eisenmanganlegierungen bis zur Temperatur der flüssigen Luft.

Außer den Leidener magnetischen Untersuchungen, von denen bis jetzt die Rede war, sind magnetische Messungen bei tiefen Temperaturen nicht sehr zahlreich. Unsere Aufmerksamkeit verdient noch die ausgedehnte, sowohl theoretische wie experimentelle Untersuchung von Oxley[5]), die ungefähr 40 organische Verbindungen von $+ 200^0$ C bis zur Temperatur der flüssigen Luft umfaßt. Oxley weist nach, wie wenig mit den modernen Atommodellen bei der Erklärung der magnetischen Erscheinungen noch anzufangen ist. Er stellt sich zur Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit von kreisenden Elektronen herrührende elektromagnetische Kräfte, eventuell superponiert auf elektrostatische

1) Comm. Nr. 129b, 132e.

2) F. Hegg, Thèse. Zürich 1910.

3) H. Kamerlingh Onnes, R. A. Hadfield u. H. R. Woltjer, Comm. Nr. 155; Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 174, 1921.

4) E. Gumlich, Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanstalt, IV. Heft, S. 3, 1918.

5) A. E. Oxley, Phil. Trans. (A) **214**, 109, 1914; **215**, 79, 1915, **220**, 247, 1920; Science Progress Nr. 56. März 1920.

Wirkungen, imstande sind, magnetische Erscheinungen zu erklären. Die experimentelle Untersuchung wurde unternommen, um Material zur Prüfung dieser theoretischen Betrachtungen zu erhalten. Oxley meint nun, daß es ihm so geglückt ist zu zeigen, daß höchstwahrscheinlich ebensoviel elektromagnetische wie elektrostatische Kräfte in die Theorie aufgenommen werden müssen, um die magnetischen Erscheinungen auf befriedigende Weise zu erklären.

Zum Schluß weise ich noch einmal auf die bereits genannten ausführlichen Beobachtungen von Honda und Ishiwara[1]) über zahlreiche para-, dia- und ferromagnetische Körper bis zur Temperatur der flüssigen Luft hin. Neue Gesichtspunkte eröffnen diese übrigens sehr schönen Untersuchungen für die Theorie nicht.

III.

Ebenso wichtig wie für die Elektronentheorie des Magnetismus sind Untersuchungen bei tiefen Temperaturen für die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung in Metallen, und so ist es nicht zu verwundern, daß schon seit Jahren eine so bedeutende Größe, wie der Widerstand der Metalle, der Gegenstand von Untersuchungen bei tiefen Temperaturen gewesen ist[2]). Wir werden die älteren Messungen von Cailletet und Bouty[3]), Holborn und Wien[4]), Wroblewski[5]) und Olszewski[6]), Dewar und Fleming[7]) u. a. mit Stillschweigen übergehen und von den älteren Leidener Untersuchungen von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern Meilink[8]), Clay[9]), Holst[10]), Cath[11]), Burgers[11]) und Keesom[12]) nur sagen, daß sie hauptsächlich mit Platin, Gold und einer Anzahl von Goldlegierungen bis zur Tem-

1) T. Ishiwara, Sc. Rep. Tôhoku, Imp. Univ. 3, 303, 1914; K. Honda u. T. Ishiwara, ebenda 4, 215, 1915.

2) J. Clay, dieses Jahrbuch 8, 383, 1911; 12, 209, 1915, W. Meißner, ebenda 17, 229, 1920. In diesen Berichten ist auch die Literatur über dies Thema zu finden.

3) Journ. de physique (2) 6, 297, 1885.

4) Wied. Ann. 59, 211, 1896; Ann. d. Phys. 6, 242, 1901.

5) Wied. Ann. 26, 27, 1885.

6) Krakauer Anz., Juni 1895.

7) Phil. Mag. (5) 36, 271, 1893; Proc. R. S. 60, 72, 1897; 66, 76, 1900.

8) Comm. Nr. 93.

9) Comm. Nr. 95c, d, 99b, c, 101a, 107c, d.

10) Comm. Nr. 141a, 142a.

11) Comm. Nr. 152c.

12) Comm. Nr. 143, 147a.

peratur des flüssigen Wasserstoffs angestellt waren, und daß es hauptsächlich den Leidener Messungen und denen von Henning[1]) und von Holborn, die in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg angestellt sind, zu danken ist, daß das Platinwiderstandsthermometer jetzt das Präzisionsinstrument par excellence für indirekte Messungen von Temperaturen bis zu 14° abs. geworden ist.

Weitaus das wichtigste Ereignis der letzten Jahre auf dem Gebiet der Leitfähigkeit der Metalle ist die Entdeckung des supraleitenden Zustands bei den Temperaturen des flüssigen Heliums durch Kamerlingh Onnes[2]). Vor dieser Entdeckung war über die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur nur bekannt, daß der Widerstand im allgemeinen mit der Temperatur abnahm, bei höheren Temperaturen linear, bei tieferen auf verwickeltere Weise. Über das Verhalten des Widerstandes in der unmittelbaren Nähe des absoluten Nullpunktes bestand wohl eine Theorie von Kelvin, doch wußte man hierüber nichts Sicheres. Kamerlingh Onnes fand nun, als Resultat einer Reihe mühsamer und ausgedehnter Messungen in flüssigem Helium zuerst bei Quecksilber, später bei Blei, Radium *G*, Zinn und Thallium, daß von diesen Stoffen der Widerstand bis zu einer bestimmten Temperatur auf normale Weise abnahm, um dann bei weiterem Sinken der Temperatur plötzlich unmeßbar klein zu werden und zu bleiben. Die Temperatur, bei der der Widerstand den Sprung zum unmeßbar kleinen Wert macht, die sogenannte Sprungpunktstemperatur, ist für Quecksilber 4,2° abs., für Blei und Radium *G* 7,3° abs., für Zinn 3,8° abs. und für Thallium 2,3° abs. (siehe Fig. 4 u. 5). In engem Zusammenhang hiermit steht die Erscheinung, die Kamerlingh Onnes den Weg für die Entdeckung der Supraleiter wies, und die zuerst bei Platin und Gold und später auch (mit Holst zusammen) bei Eisen, Kupfer und Kadmium beobachtet wurde. Bei diesen Metallen nimmt nämlich der Widerstand beim Sinken der Temperatur immer weniger ab, um bei Heliumtemperaturen konstant zu werden, aber endlich zu bleiben (siehe Fig. 5 u. 6).

Dieses sind ganz kurz die Tatsachen. Um nun eine deutliche

---

1) F. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig 1915 (mit ausgedehnten Literaturangaben).

2) Referat: C. A. Crommelin, Chemisch Weekblad 16, 640, 1919; Phys. Zeitschr. 21, 274, 300 u. 331, 1920. Dort vollständige Literaturangabe über die Supraleiter, nämlich: Comm. Nr. 119, 120b, 122b, 124c, 133a, b, c, d, 139f, 140b, c, 141b; Suppl. Nr. 29, 34b, 35.

Einsicht in den Zusammenhang zu bekommen, der möglicherweise zwischen den genannten Erscheinungen besteht, unterscheiden wir: 1. den Minimalwiderstand, d. h. den konstanten Widerstand, den das Metall (stets in Drahtform), mit dem wir experimentieren, bei Heliumtemperaturen annimmt, 2. den Restwiderstand, d. h. den Widerstand, den das Metall annehmen würde, wenn es vollkommen rein, homogen

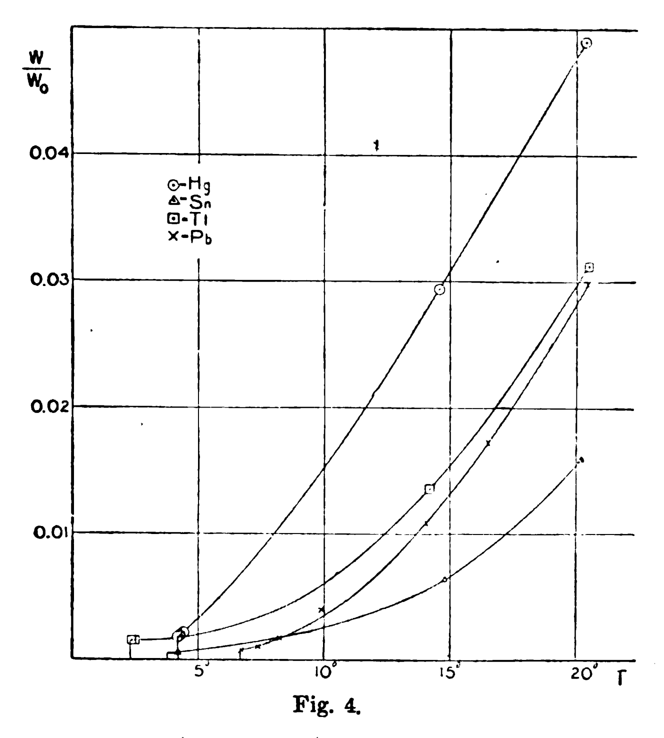


Fig. 4.

und ohne Spannungen wäre, und 3. den additiven Widerstand, d. h. den Unterschied zwischen den beiden genannten Widerständen.

Schon während der Untersuchung entstand die Frage, ob außer Quecksilber, Zinn, Blei und Thallium die andern Metalle nicht auch supraleitend werden würden, wenn sie rein genug wären, und ob so das Übrigbleiben eines konstanten endlichen Widerstandes, wie dies bei Platin und Gold der Fall ist, nicht als Folge von Beimischungen aufzufassen war. Besonders das Verhalten von Gold-Silberlegierungen mit einem kleinen bekannten Gehalt von Silber macht diese Hypothese wahrscheinlich, weil dabei der Silbergehalt dem Minimalwiderstand genau proportional ist (siehe Fig. 6). Dem widerspricht jedoch die Tatsache,

daß bei Thallium der Widerstand eben oberhalb des Sprungpunktes deutlich konstant wird, um darauf bei der Sprungpunktstemperatur zu

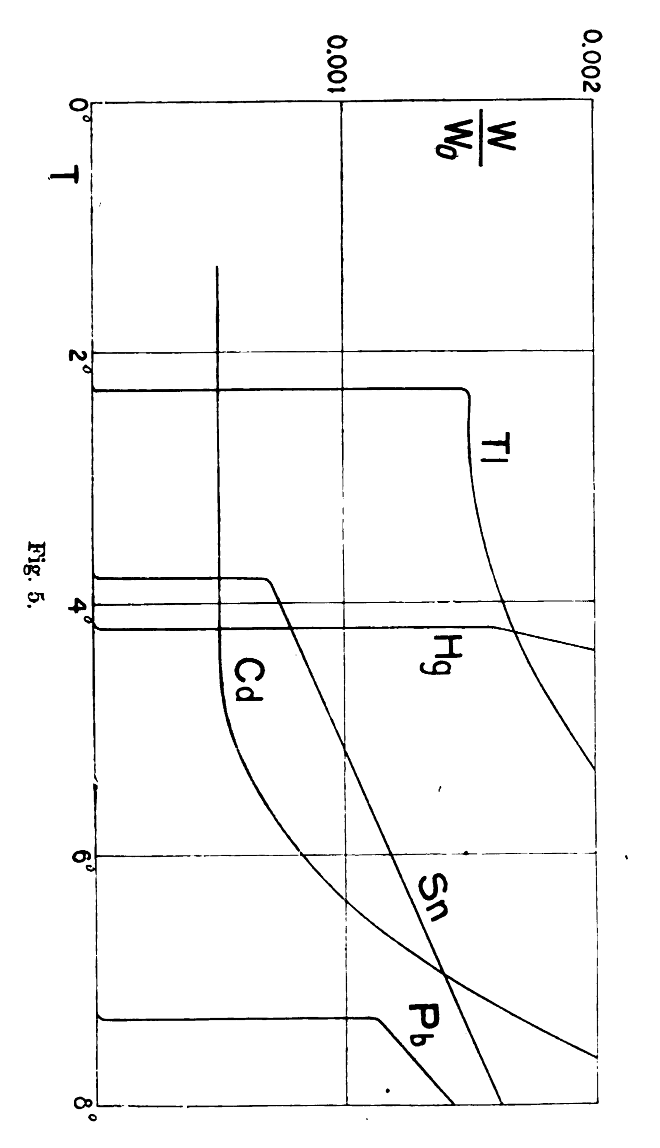


Fig. 5.

verschwinden. Es ist nun möglich, daß auch hier das Konstantwerden den Beimischungen zuzuschreiben ist, und daß nichtsdestoweniger bei

genügend tiefer Temperatur der supraleitende Zustand auftreten würde. Deshalb und weil der Sprungpunkt von Thallium am tiefsten liegt, könnte man also erwarten, daß dies auch bei nicht vollkommen reinem Platin und Gold geschehen könne, wenn man diese Metalle zu noch tieferen Temperaturen abkühlte, als es bis jetzt möglich gewesen ist.

So wenig wie über diese Frage Sicherheit herrscht, so wenig herrscht sie über die Frage, ob der Widerstand im supraleitenden

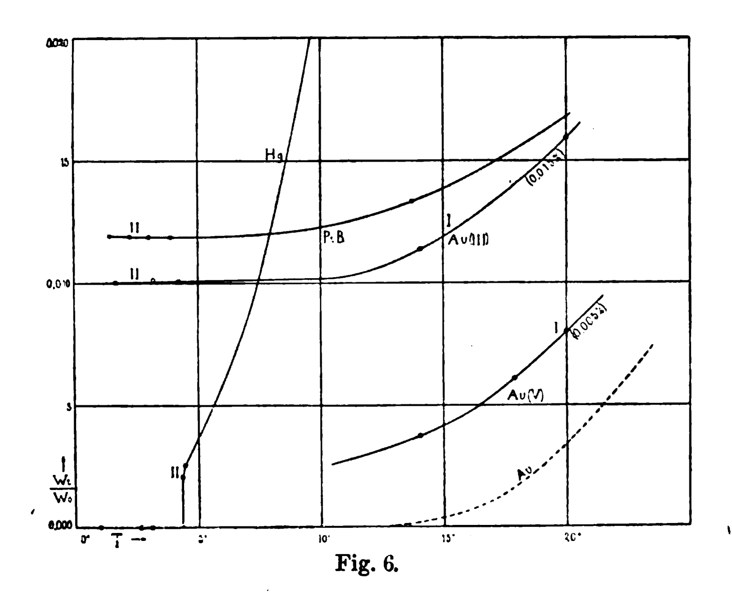


Fig. 6.

Zustand wirklich gleich Null ist, oder ob diesem nicht noch ein kleiner Wert zugeschrieben werden muß. Über diese Frage bemerkt Kamerlingh Onnes, daß es sehr zweifelhaft ist, ob im supraleitenden Zustand noch von Widerstand im Sinne vom Ohmschen Gesetz gesprochen werden kann, und daß man selbst fragen könnte, ob der Strom sich nicht ausschließlich an der Metalloberfläche bewegte. Für die Lösung dieser Frage ist die Tatsache wesentlich, daß man bei jedem supraleitenden Draht, von einem Schwellenwert des Stromes sprechen kann. Unterhalb dieses Schwellenwertes ist von Wärmeentwicklung nichts zu spüren und man hat bei einigen Quecksilberdrähten die Stromdichte bis zu 1200 Amp. pro mm² hinaufführen können, ohne daß von einem Spannungsunterschied zwischen den beiden Enden des Drahtes etwas zu bemerken war. Oberhalb des Schwellenwertes entwickelt sich jedoch plötzlich Wärme und der Draht verliert seinen supraleitenden Charakter.

Dabei bleibt noch offen, ob man es mit der gewöhnlichen Jouleschen Wärme (vielleicht auch mit einer Wärmeentwicklung nach einem ganz anderen Gesetz) zu tun hat, also mit einem nicht vollständigen Verschwinden des Restwiderstandes oder mit einer Wärmeentwicklung auf „schlechten Stellen" eines unendlich gut leitenden Drahtes.

Man hat gefunden, daß:

für Quecksilber $\frac{W_{1,25^\circ} \text{ abs.}}{W_{273^\circ} \text{ abs.}} < 2 \times 10^{-10}$,

für Blei $\frac{W_{2,45^\circ} \text{ abs.}}{W_{273^\circ} \text{ abs.}} < 0{,}5 \times 10^{-10}$,

für Zinn $\frac{W_{1,3^\circ} \text{ abs.}}{W_{273^\circ} \text{ abs.}} < 6 \times 10^{-10}$.

Auf Grund der Übereinstimmung, die diese Zahlen für die verschiedenen Metalle aufweisen, und im Anschluß an mehr theoretische Erwägungen meint Kamerlingh Onnes jetzt, daß man das Bestehen eines endlichen Mikrorestwiderstandes annehmen kann.

Es ist eine seit langem bekannte Erscheinung, daß der Widerstand von einigen Metallen unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes zunimmt. Die Versuche über diese Erscheinung bei supraleitenden Metallen haben zu dem Resultat geführt, daß wie für die Stromstärke, so auch für das magnetische Feld ein Schwellenwert besteht, den man nicht überschreiten darf, wenn nicht der supraleitende Zustand verschwinden soll[1]).

Allgemein bekannt ist der eigenartige Versuch von Kamerlingh Onnes, die Fortdauer des elektrischen Stromes in einem Supraleiter zu demonstrieren. Wenn man in einem geschlossenen Leiter einen Strom hervorruft (z. B. durch einen Induktionsstoß) und diesen Strom dann sich selbst überläßt, so wird er noch einige Zeit kreisen und dann abklingen. Die Relaxationszeit, d. h. die Zeit, in der der Strom auf den $e$ten Teil seines ursprünglichen Wertes sinkt, wird durch den Quotienten $\frac{L}{r}$ angegeben (L = Koeffizient der Selbstinduktion, r = Widerstand). Diese Relaxationszeit ist für gewöhnliche Leiter stets so kurz, daß sie unseren Wahrnehmungen entschlüpft. Für die Bleispule aber, die für die Messung gebraucht wurde, ergab die Berechnung für den supraleitenden Zustand eine Relaxationszeit von der Größenordnung eines Tages. Diese Bleispule wurde im Heliumkryostaten zwischen die

1) Siehe Fig. 7. $\perp$ bezeichnet: Magnetisches Feld senkrecht auf, $=$ parallel der Richtung des Stromes.

Pole eines sehr großen Elektromagneten von Weiss gestellt, die Windungsfläche senkrecht zu den Kraftlinien. Man erzeugte ein magnetisches Feld von ungefähr 400 Gauß, machte die Spule durch Abkühlung in flüssigem Helium supraleitend und brachte das magnetische Feld in kurzer Zeit auf Null, wodurch in dem Bleidraht ein Induktionsstrom entstand. Dieser Induktionsstrom kreiste nun wirklich weiter, die Stärke betrug ungefähr 0,6 Amp., also noch unter dem Schwellenwert von 0,8 Amp. Auch das magnetische Feld durfte natürlich den Schwellenwert nicht erreichen, da sonst der Draht unmittelbar seinen

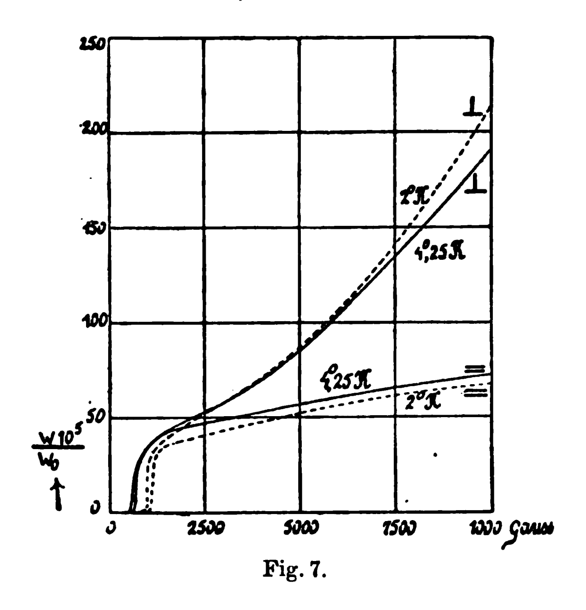


Fig. 7.

supraleitenden Charakter verloren hätte. Bei weiteren verbesserten Versuchen hat man feststellen können, daß die Abnahme der Stromstärke weniger als 1 Proz. in der Stunde betrug, und daß die Relaxationszeit also mehr als 4 Tage betragen mußte.

Haben diese Versuche auch keine neue Erscheinung ans Licht gebracht, so haben sie doch die Erscheinung der Supraleitfähigkeit auf merkwürdig schöne Weise demonstriert. Sie sind in so hohem Maße überraschend, daß vor 1914 sicher niemand von der Möglichkeit eines solchen Versuches geträumt hätte.

Mit der theoretischen Erklärung der Erscheinungen der Supraleiter ist es bisher schlecht bestellt, obwohl es nicht an Versuchen darüber gefehlt hat; es ist besonders die Unstetigkeit, die am meisten

Sorgen gemacht hat. Schon bald nach der Entdeckung dieser Unstetigkeit hat Kamerlingh Onnes sich gefragt, ob man es hier vielleicht mit dem Übergang einer allotropen Modifikation in eine andere zu tun hat. In diesem Falle würde man auch bei andern Größen Unstetigkeiten erwarten. Vorläufige orientierende Versuche über den Elastizitätskoeffizienten von Zinn, die spezifische Wärme und das Wärmeleitvermögen von Quecksilber ließen erkennen, daß diese Größen aller Wahrscheinlichkeit nach keine Unstetigkeit bei dem Sprungpunkt haben. Von dem Gesetz von Wiedemann und Franz ist also im supraleitenden Zustande keine Spur übrig geblieben. Die soeben gestellte Frage wird deshalb verneinend zu beantworten sein. Man wird viel eher schließen müssen, daß die Unstetigkeit elektrischer Art ist.

Daß die ältere Elektronentheorie, wie sie von Riecke, Drude, J. J. Thomson und Lorentz entwickelt ist und als eines ihrer schönsten Ergebnisse das Gesetz von Wiedemann und Franz erklärte, hier jedoch keine Hilfe bringen kann, ist deutlich. Nach dieser Theorie ist die kinetische Energie eines Elektrons proportional der absoluten Temperatur; beim absoluten Nullpunkt wird diese kinetische Energie also gleich Null, und die Elektronen können bei der Elektrizitätsleitung ihre Rolle nicht mehr erfüllen, was jedoch im Gegensatz steht zu den Versuchen. Um einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten zu finden, haben Kamerlingh Onnes[1]), Nernst[2]) und Lindemann[3]) versucht, die Erscheinungen mit der Quantentheorie von Planck in Verbindung zu bringen, und die von ihnen aufgestellten Quantenformeln geben das Verhalten des Widerstandes bis zu Wasserstofftemperaturen und selbst das Konstantwerden bei Heliumtemperaturen gut wieder. Von der Diskontinuität bei der Sprungpunktstemperatur vermochten sie jedoch keine Rechenschaft zu geben.

J. J. Thomson[4]) geht von ganz anderen Voraussetzungen aus als die Begründer der älteren Elektronentheorie. Nach seiner Theorie ordnen sich die mit elektrischen Dipolen versehenen Metallatome unter dem Einfluß einer äußeren elektrischen Kraft in Ketten, und längs dieser Atomketten kann dann, unter bestimmten Umständen, ein Elektronentransport erfolgen. Arbeitet man die Hypothesen, die dieser Theorie zugrunde liegen, weiter aus, so kann man das Ohmsche Gesetz und die Tatsache ableiten, daß bei höheren Temperaturen der

1) Comm. Nr. 119.
2) W. Nernst, Sitzungsber. Berlin 1911, S. 311.
3) F. A. Lindemann, Sitzungsber. Berlin 1911, S. 316.
4) J. J. Thomson, Phil. mag. (6) 30, 192, 1915.

Widerstand sich linear mit der Temperatur verändert. Thomson weiß nun jedoch auch mit seiner Theorie zu zeigen, daß für einige Metalle eine ganz bestimmte kritische Temperatur bestehen muß (die Sprungpunktstemperatur), unterhalb derer das Metall supraleitend wird.

Kamerlingh Onnes[1]) hat vor kurzem im Zusammenhang mit dieser Theorie bemerkt, daß man vielleicht den Begriff der freien (geradlinigen) Weglängen der Elektronen, womit die ältere Elektronentheorie der Metalle arbeitet, für die Supraleiter wird fallen lassen müssen. Wenn man die freie Weglänge für Supraleiter berechnet, so findet man dafür manchmal Werte, die mehr als 100 000 mal so groß sind wie der Durchmesser der dünnen Drähte, mit denen man experimentiert hat. Kamerlingh Onnes stellt sich nun Atomketten vor (die mancherlei Form haben können), an denen die Elektronen entlang gleiten können, ohne dabei Energie aufzunehmen oder abzugeben, also auf „adiabatische" Weise. Nach dieser veränderten und verallgemeinerten Auffassung ist die freie Weglänge nicht mehr ein Abstand, der mit konstanter Schnelligkeit und Richtung durchlaufen wird, sondern ein solcher, der ungefähr in der Richtung der elektromotorischen Kraft auf adiabatische Weise zurückgelegt wird.

Auf ganz anderen Wegen suchen Haber[2]) und Lindemann[3]) eine Lösung der Schwierigkeiten, die die Erklärung des supraleitenden Zustands der Elektronentheorie der Metalle bietet. Sie gehen aus von dem von ihnen und von Stark[4]) eingeführten Begriff des festen Elektronennetzes zwischen dem Atomnetz. Nach dieser Auffassung würde ein Metallkristall aus einem Netz von Atomen bestehen und einem dazwischenliegenden Netz von Elektronen, wobei die Atomflächen und die Elektronenflächen regelmäßig miteinander abwechseln. Nach Lindemann kann es unter bestimmten Umständen vorkommen, daß das Elektronennetz widerstandslos durch das Atomnetz vorrücken kann; die Atome müssen dann stillstehen oder mit äußerst geringen Amplituden schwingen. Die Hypothese von einem festen Elektronennetz ist von Haber später durch die eines (vorläufig noch nicht definierten) beweglichen Elektronennetzes ersetzt worden. Zur Erklärung des supraleitenden Zustandes nimmt er an, daß bei seinem Auftreten die Bahnen, die die Leitungselektronen um die Atome beschreiben, sich gerade berühren, und zwar in Punkten, in denen die Geschwindigkeiten

1) Suppl. Nr. 44a.
2) F. Haber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1919, S. 506.
3) F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29, 127, 1915.
4) J. Stark, dieses Jahrbuch 9, 188, 1912.

gleich sind, sodaß die Elektronen unter Einwirkung der kleinsten äußeren elektrischen Kraft von einem Atom auf das andere übergehen können. Das Elektronennetz kann sich dann unter bestimmten Umständen widerstandslos durch das Atomnetz bewegen.

Wieder anders sind die Hypothesen, mit denen Benedicks[1]) und Bridgman[2]) arbeiten. Ihre nicht sehr verschiedenen Betrachtungen laufen darauf hinaus, daß die Atome, wenn sie einander berühren, Elektronen auswechseln können (also eine Kontakthypothese, die an die von Thomson erinnert). Das enge Zusammentreten der Atome bei tiefen Temperaturen würde also unter bestimmten Umständen einen widerstandslosen Elektronentransport erklären können[3]).

Zum Schluß führe ich noch an, daß Zernike auf dem im Frühjahr 1921 in Utrecht abgehaltenen 18. phys. und med. Kongreß zugleich auch im Namen Ornsteins eine interessante Mitteilung gemacht hat, über eine von ihnen beiden entworfene Theorie der Supraleiter, eine Theorie, in der das Nullwerden des Widerstandes wie auch die Unstetigkeit erklärt wird. Wir sehen mit Interesse der Veröffentlichung entgegen.

Keine dieser theoretischen Betrachtungen ist einigermaßen gründlich mathematisch durchgearbeitet, und alle begegnen, selbst in ihrem gegenwärtig noch embryonalen Zustand, mehr oder weniger ernsten Schwierigkeiten. Man wird auch bei dem Studium dieser Versuche, das rätselhafte Verhalten der Supraleiter zu erklären, ein Gefühl des Unbefriedigtseins schwerlich los werden. Doch braucht man keineswegs die Hoffnung aufzugeben, daß man einmal imstande sein wird, sich diese Erscheinung auf exakte Weise zu erklären. Vielleicht mit Hilfe unserer modernen Einsichten in den Bau der Kristalle, im Zusammenhang mit dem Atommodell von Rutherford-Bohr. Man bedenke immer, daß man vor einem Jahrzehnt es für ganz unmöglich hielt, daß man jemals imstande sein würde, die komplizierten Linienspektren einfacher Moleküle, wie des Wasserstoffmoleküls zu erklären, und daß man jetzt dabei ist, die Spektralerscheinungen nicht nur von gewöhnlichem Licht, sondern auch von Röntgenstrahlen unter allgemeinen Gesichtspunkten zu vereinigen.

Ich habe im Vorhergehenden versucht, eine Übersicht über die Be-

---

1) C. Benedicks, dieses Jahrbuch **18**, 351, 1916; **14**, 471, 1917.

2) P. W. Bridgman, Proc. Acad. America **8**, 10, 1917.

3) Vgl. für eine ausführliche Übersicht über einige dieser Theorien C. A. Crommelin, l. c. und bes. W. Meißner, dieses Jahrbuch **12**, 229, 1920.

deutung von Untersuchungen bei tiefen Temperaturen für die drei Gruppen von Erscheinungen zu geben, für die die Untersuchung bis jetzt am meisten fortgeschritten ist und das Bedeutendste ergeben hat, also für die Zustandsgleichung, für den Magnetismus und für die Elektrizitätsleitung in Metallen. Ich habe vorgezogen, eine, wenn auch nicht vollständige, so doch einigermaßen ins Einzelne gehende Behandlung dieser Kapitel zu geben und nicht eine Übersicht über alle Untersuchungen bei tiefen Temperaturen, die dann doch zu flüchtig geworden wäre. Ich brauche also zum Schluß nur noch die Aufmerksamkeit auf die vielen Untersuchungen auf anderem Gebiet zu lenken, die im Laufe der Jahre gemacht sind, unter anderen die über die kombinierte Bestimmung des thermischen und elektrischen Leitungsvermögens an einem und demselben Stück Metall von Eucken und Gehlhoff[1]) (*Cd*—*Sb*-Legierungen von 0° C bis zu —193° C), Gehlhoff und Neumeier[2]) (*Bi*—*Sb*-Legierungen und *Hg* von +100° C bis —193° C), Meißner[3]) (*Cu*, *Au*, *Pt*, *Pb* von +100° C bis zu —253° C, *Li* von +100° C bis zu —203° C), Schott[4]) (*Cu*, *Cd*, *Pb* von 0° C bis zu —253°)[5]), ferner die Leidener Untersuchungen, die allein schon einen Band füllen würden: die über den Halleffekt und die Widerstandsveränderungen im magnetischen Feld (Beckmann), über Thermoelektrizität (Clay, Holst und der Verfasser), über magneto-optische Erscheinungen (Jean Becquerel), über Phosphoreszenz (Lenard, H. und J. Becquerel), über die Viskosität von verflüssigten Gasen (Verschaffelt und Nicaise), über Radioaktivität (Frau Curie), über die Viskosität von Gasen (Weber), über magnetische Doppelbrechung (Zernike), über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen (Keesom); alle Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit Kamerlingh Onnes, oder unter seiner Oberleitung angestellt. Ich gehe nicht ein auf die vielen Messungen, die in manchen Laboratorien gemacht sind, einfach mit flüssiger Luft, seitdem diese jetzt von jedermann zu bekommen ist, und die aus der Art der Sache heraus im allgemeinen einen einigermaßen qualitativen Charakter tragen.

---

1) A. Eucken u. G. Gehlhoff, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **14**, 169, 1912.

2) G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 876, 1913 u. **21**, 201, 1919.

3) W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001, 1915; Zeitschr. f. Phys. 2, 374, 1920.

4) R. Schott, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 27, 1916.

5) Vgl. für eine ausführliche Übersicht W. Meißner, dieses Jahrbuch **17**, 229, 1920.

Das Zahlenmaterial, über das wir zu verfügen haben, ist schon in vieler Hinsicht bedeutend. Aber wie klein, wie fragmentarisch ist es im Vergleich zu dem, was noch auf Bestimmung wartet: von ganzen Gruppen von Erscheinungen weiß man noch absolut nichts. Es sind nicht qualitative orientierende Angaben, worin an erster Stelle Mangel besteht, genaue quantitative Untersuchung wird in den Vordergrund rücken müssen. Die Methoden zur Gewinnung tiefer Temperaturen, d. h. zum Verflüssigen aller Gase, einschließlich Helium, sind jetzt dank der erstaunlichen Anstrengung und Arbeit von Cailletet und Pictet, von v. Wroblewski und Olszewski, von Dewar und Kamerlingh Onnes Gemeingut geworden. Das Beispiel für ein im großen Stil eingerichtetes kryogenes Laboratorium, spezialisiert für genaue quantitative Untersuchung aller Kapitel der Physik ist bis jetzt ausschließlich von Kamerlingh Onnes gegeben. Diesem Beispiel werden die kryogenen Laboratorien der Zukunft zu folgen haben, wenn sie wirksam sein wollen in der Richtung, in der am meisten Bedarf ist und die für die Entwicklung der Wissenschaft das meiste verspricht.

(Eingegangen 5. April 1922.)

Besprechungen.

W. Pauli, Relativitätstheorie. Mit einem Vorwort v. A. Sommerfeld. 8⁰. VI u. 237 S. (Sonderdruck aus der Enzyklopäd. d. math. Wissenschaften S. 539—775.) Leipzig, B. G. Teubner, 1921.

Der vorliegende, erfreulicherweise auch als Sonderdruck erschienene Artikel aus der Enzyklopädie gibt eine ganz vorzügliche Darstellung der gesamten bekanntlich sehr umfangreichen Literatur und kann trotz der naturgemäß häufig knappen Art der Darstellung auch als Lehrbuch empfohlen werden, da er auch die schwierigsten Teile des Themas mit hervorragender Klarheit und Übersichtlichkeit behandelt. Zudem ist die Stellungnahme des Verf. im allgemeinen eine durchaus sympathische und von physikalischem Gefühl geleitete, wie dies schon in der eingehenden Berücksichtigung der empirischen Grundlagen und in der durchaus objektiven Kritik zum Ausdruck kommt. Daß die Beweise dem Charakter der Enzyklopädieartikel entsprechend nicht vollständig durchgeführt, sondern nur unter Heraushebung des Wichtigen angedeutet sind, dürfte bei der Lektüre nur angenehm empfunden werden; die Literaturhinweise ermöglichen zudem stets, die Originalarbeiten zur Vervollständigung heranzuziehen.

Das Buch zerfällt in 5 Hauptteile. Teil 1 gibt die Grundlagen der speziellen Relativitätstheorie von einer historischen Übersicht bis zum

Additionstheorem und seinen Anwendungen, Teil 2 entwickelt die math. Hilfsmittel der spez. und allgemeinen R.-Th., Teil 3 ist in mehreren Unterabschnitten dem Ausbau der speziellen Theorie (Kinematik, Elektrodynamik, Mechanik, Thermodynamik) gewidmet. Teil 4 enthält die Allgemeine R.-Th. und Teil 5 endlich eine Übersicht über die Theorie der Materie (Mie, Weyl, Einstein) und eine kritische Zusammenfassung über den heutigen Stand der Dinge. R. Seeliger.

I. C. Neuburger, Das Problem der Genesis des Aktiniums. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. 26. 8⁰. 64 S. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1921.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich nach einer kurzen historischen Einleitung mit der Muttersubstanz des Aktiniums, mit ihrer Darstellung aus dem Ausgangsmaterial, mit dem Abzweigungsverhältnis der Aktinium- zur Uranreihe, mit der Bestimmung der Halbwertszeit des Aktiniums. Alle diesbezüglichen Arbeiten werden sehr ausführlich und mit sorgfältiger Berücksichtigung der Literatur besprochen. Auch gute Tabellen sind dazu am Schlusse des Buches gegeben. — Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Frage eines Uranisotopen, ferner mit der Existenz von Isotopen höherer Ordnung, und mit besonderer Ausführlichkeit mit den Verzweigungsverhältnissen der Uranreihe. Sämtliche bekannte Zerfallsschemen werden besprochen, auch die vom Verfasser. Dem Fachmann bringen diese Erörterungen wenig neue Anhaltspunkte oder Anregungen, für den nicht radioaktiv Vorgebildeten, für den das Buch doch wohl in erster Linie bestimmt ist, werden sie unbedingt verwirrend wirken. Es wäre vielleicht angebracht gewesen, mit der Veröffentlichung einer umfassenden Monographie zu warten, bis die experimentellen Arbeiten so weit gediehen sind, daß man sich für das eine oder andere Zerfallsschema entschieden hat, und bis alle das Problem „Aktinium" streifenden Fragen gelöst sind. E. Rona.

P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Licht der neueren Atomtheorie. 8⁰. 202 S. mit 32 Textfiguren. Berlin, Julius Springer, 1921. Geh. 72 M.

Der Verf. hat in der vorliegenden Monographie ein bisher zusammenfassend noch nicht dargestelltes Gebiet behandelt, und zwar in großer Vollständigkeit und unter Berücksichtigung auch der neuesten Arbeiten, die leider zum Teil nur schwer zugänglich sind. Neben der Besprechung des experimentellen Materials, für dessen mühsame Sammlung man sicher nur dankbar sein kann, wurde die theoretische Seite nicht vernachlässigt und soweit dies heute möglich ist, ein theoretisches Bild der Vorgänge zu zeichnen versucht. Die Lenardsche Auffassung bildet auch heute noch die Grundlage, sie konnte aber bereits in mancherlei Beziehung ergänzt und auch quantitativ ausgebaut werden durch die neuere quantentheoretische Theorie des Atoms, die auch hier ihre Fruchtbarkeit zeigt. Im einzelnen ist zu erwähnen, daß der Stoff absichtlich beschränkt wurde auf die eigentliche Photolumineszenz, daß also die vielen anderen Möglichkeiten der Leuchtanregung (Röntgenstrahlen, Reibung, Stoß, Wärme, korpuskulare

Strahlen usw.) nicht besprochen werden. Man wird dieser Beschränkung wohl nur zustimmen können, da für die Photolumineszenz die Verhältnisse am klarsten liegen und hier allein genügend zuverlässiges Beobachtungsmaterial vorliegt, da ferner die übrigen Arten der Lumineszenzerregung sich grundsätzlich nur durch die Art der Erregung, nicht durch die des eigentlichen Emissionsvorganges unterscheiden dürften und der letztere vor allem interessiert. Aus dem Inhalt seien nur die Kapitelüberschriften genannt, nämlich Einleitung, Resonanzstrahlung, Resonanzspektra, Bandenfluoreszenz von Gasen und Dämpfen, Leuchtdauer und Polarisation der Fluoreszenz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester und flüssiger Lösungen, Erdalkaliphosphore, Linienfluoreszenz von Kristallen, Fluoreszenz organischer Verbindungen; die Reichhaltigkeit des Gebotenen dürfte hieraus und aus dem 266 Arbeiten enthaltenden Literaturnachweis hervorgehen.

R. Seeliger.

J. Rydberg, Untersuchungen über die Beschaffenheit der Emissionsspektren der chemischen Elemente. (Ostwalds Klassiker der exakt. Wiss. Nr. 196.) Herausgegeben v. M. Siegbahn und A. v. Oettingen. 8°. XV u. 214 S. Mit 7 Fig. auf 2 Tafelbeil. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1922.

A. Einstein, Untersuchungen über die Theorie der „Brownschen Bewegung“. (Ostwalds Klassiker der exakt. Wiss. Nr. 199.) Mit Anm. herausgeg. v. R. Fürth. 8°. 72 S. Mit 3 Fig. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1922.

Auf die beiden neuesten Hefte der bekannten Klassikerausgabe sei nur kurz hingewiesen, da sie zwei für die theoretische Physik grundlegend gewordene Arbeiten bringen. Einsteins Untersuchung ist zwar in den Annalen der Physik jederzeit leicht zugänglich, sie ist aber hier durch hübsche und nützliche Anmerkungen von Fürth ergänzt, welche die bekanntlich nicht ganz einfache Lektüre wesentlich erleichtern. Sehr zu begrüßen ist die Herausgabe von Rydbergs grundlegender Arbeit, die den meisten Physikern im Original bisher vermutlich unbekannt gewesen sein dürfte. Die Herausgeber Siegbahn und v. Oettingen haben sich auf die Übersetzung ins Deutsche und auf ein kurzes Vorwort beschränkt, das interessante historische Bemerkungen enthält.

R. Seeliger.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

19. Band. Jahrgang 1922. Heft 2.

Über Sensibilisatoren bei photochemischen, photographischen und biologischen Prozessen.

Von **J. M. Eder** in Wien.

Viele chemische Lichtreaktionen werden durch Zusätze gewisser Stoffe, die man Sensibilisatoren nennt, beschleunigt, oder es wird, wie man zu sagen pflegt, ihre Lichtempfindlichkeit erhöht. Die Sensibilisatoren gehören zur Gruppe der Katalysatoren im allgemeinen. Die Wirkungsart dieser Sensibilisatoren kann sehr verschieden sein und ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen.

Wird während der Belichtung die Lichtempfindlichkeit eines lichtempfindlichen Stoffes durch den Zusatz einer an und für sich nicht lichtempfindlichen Substanz erhöht, so nennt man solche Beschleuniger „chemische Sensibilisatoren".

Wenn aber ein an und für sich nicht oder wenig lichtempfindlicher Körper durch Zusatz einer lichtempfindlicheren Substanz sekundär durch Lichtwirkung verändert wird, so spricht man bei solchen Sensibilisatoren von einer Übertragungs-Photokatalyse.

Bewirken aber Farbstoffe oder sich ähnlich verhaltende Stoffe zufolge ihrer eigenen Lichtabsorption die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der lichtempfindlichen Grundsubstanz gegen neue Zonen des Spektrums, für welche die Grundsubstanz vorher wenig oder nicht farbenempfindlich war, so bezeichnet man solche Stoffe als „optische Sensibilisatoren". Man faßt ihre Wirkung meistens als eine Art optischer Resonanzerscheinung auf. Diese Einteilung ist nicht erschöpfend, aber erleichtert die Übersicht.

Ein typisches Beispiel für „chemische Sensibilisatoren" gibt die Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte; es ist (insbesondere für Ultraviolett und Violett) an und für sich lichtempfindlich, aber diese Lichtreaktion wird durch Zusatz von chlorabsorbierenden Stoffen wesentlich befördert. Da aber das aus dem Chlorsilber abgespaltene Chlor, sobald es sich anhäuft, eine Gegenreaktion einleitet, welche in der Rückbildung von Chlorsilber aus dem im Lichte abgespaltenen Silber

und Chlor besteht, so wird die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte bei fortschreitender Belichtung allmählich gehemmt und die durchgreifende Schwärzung des Chlorsilbers erschwert; bei photographischen Chlorsilberpapieren äußert sich dies durch die Unmöglichkeit genügend kräftige Schwärzen in den Silberbildern zu erzielen. Zusatz von chlorabsorbierenden Substanzen, insbesondere Silberoxydsalzen, befördern den Schwärzungsprozeß sehr bedeutend, was ein längst festgestellter Bestand unserer Kenntnis der Silberkopierprozesse ist[1]). Die photographische Praxis lehrt ferner, daß die Silberoxydsalze auf Papier oder in Kollodium eine relativ geringe Lichtempfindlichkeit besitzen, während Chlorsilber sich viel rascher im Lichte dunkel färbt; somit sah man bisher stets als eigentlichen Träger der Lichtempfindlichkeit das Chlorsilber an, dagegen galt das Silbernitrat, Zitrat usw. als chemischer Sensibilisator zufolge Chlorabsorption.

Fritz Weigert stellt in seiner Abhandlung „Zur Photochemie der Silberverbindungen"[2]) eine neue Theorie auf, indem er von Chlorsilber-Kollodium-Auskopier-Emulsionen (wie sie den „Zelloidinpapieren" zugrunde liegt) ausgeht und aus den chemischen Amalysen der Lichtreaktionsprodukte folgert, daß in solchen Schichten das Chlorsilber selbst nur wenig zur Schwärzung beiträgt und daß praktisch nur die überschüssigen beigemengten Silberoxydsalze als Quelle für das im Lichte ausgeschiedene metallische Silber in Betracht kommen.

Lüppo-Cramer wendet sich gegen diese Auffassung[3]): „Das Gebiet der photographischen Chemie ist in vielen Punkten noch dunkel, aber gerade in der Deutung des Hauptvorganges im Auskopierprozeß (auf Chlorsilber) hat man eigentlich nie Anlaß gehabt, daran zu zweifeln, daß es sich hier um eine verhältnismäßig einfache Reaktion handle. Man hat immer ganz plausibel angenommen[4]), daß das Wachsen der Silberteilchen im Auskopierprozeß auf Kosten der organischen Silbersalze erfolge, und zwar derart, daß das abgespaltene Chlor an der Kornoberfläche des Chlorsilbers durch Reaktion mit den Silbersalzen wieder neues Chlorsilber bilde, das sich dann weiter zersetze usw. Diese Annahme steht mit allen früher bekannten Tatsachen und auch mit den Weigertschen Analysen im besten Einklang".

Zur Beurteilung dieser Frage tragen meine eigenen Untersuchungen

1) Vgl. Eder, Photochemie 1906, S. 33 und Eder, Handb. der Photogr. Bd. 4, 2. Aufl. 1899, S. 17.

2) Sitz. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1921, S. 641. Phot. Korr. 1922, S. 49.

3) Phot. Korr. 1922, S. 49.

4) Eder, Handb., Bd. 4, 2. Aufl., 1899, S. 17.

bei, wobei ich von Chlorsilbergelatine (mit überschüssigem löslichem Chlorid hergestellt und bestens gewaschen) ausging und anderseits Chlorsilber-Kollodium-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat und Zitronensäure (analog der Präparation Weigert) benützte. Die Lichtempfindlichkeit dieser Chlorsilber-Kollodium-Emulsionen, gemessen am Schwellenwert mit einem Graukeil-Sensitometer Eder-Hecht und Bunsenschen Normal-Chlorsilberpapier schwankt mit dem Mischungsverhältnisse; es kann experimentell ohne Schwierigkeit das Chlorsilber-Emulsionspapier gleich empfindlich dem Bunsenschen Normalpapier (Badeverfahren mit Silberbad) mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt werden. Ganz unreife gewaschene Chlorsilbergelatine kann beim direkten Schwärzungsprozesse im Tageslicht annähernd von gleichem Schwellenwert erhalten werden, aber es kann nach dem Erwärmen die Gelatineemulsion auch empfindlicher, z. B. dreimal empfindlicher, werden [1]).

Zusatz von Silberoxydsalzen, aber auch von anderen Sensibilisatoren, wie Natriumnitrit, Sulfit, Brenzkatechin, Resorcin, Phenylglyzinnatrium, Phenylhydrazinsalze usw. bewirken aber weniger die Erhöhung des Schwellenwertes (der sog. Lichtempfindlichkeit) als vielmehr die Steigerung des Schwärzungsgrades an den stark belichteten Stellen oder die Menge des ausgeschiedenen Silbermetalles bei sehr kräftiger oder lange andauernder Belichtung. Nicht nur die mit Silberoxydsalzen versetzten Chlorsilberschichten, besonders auch die mit Nitrit, Phenylglyzinnatrium usw. versetzten, vorher gewaschenen Chlorsilberschichten färben sich viel kräftiger, viel intensiver und liefern größere Mengen des Schwärzungsproduktes. Aber nach dem Fixieren verhalten sich die Chlorsilberschichten mit beigemengtem Silberoxydsalze ganz anders als die mit organischen, silberfreien Sensibilisatoren vermischten Schichten. Erstere hinterlassen nach dem Fixieren ein kräftig geschwärztes Silberbild an den stark belichteten Stellen, während das anscheinend fast ebenso dunkel gefärbte Photochlorid mit silberfreien Sensibilisatoren im Fixierbad sich ganz enorm schwächt; augenscheinlich enthält dieses Photobild trotz seiner dunklen Farbe viel weniger metallisches Silber, als das mit überschüssigen Silberoxydsalzen erzeugte, geschwärzte Chlorsilberbild. Es muß also an der älteren Anschauung festgehalten werden, daß das Chlorsilber der primäre lichtempfindliche Bestandteil beim Silberauskopierprozeß an und für sich ist; es hat diese Lichtempfindlichkeit nichts mit den vermeintlich (nach Schaum)

---

1) Eder, Ein neues Graukeilphotometer, 1920, S. 35.

vorhandenen Keimen von metallisch kolloidalem Silber zu tun, denn es zeigen Chlorsilbergelatine-Emulsionen, die mit überschüssigem Chlorammonium und Salzsäure bei niedriger Temperatur hergestellt wurden, und frei von Silberkeimen sind, ganz dasselbe Verhalten und die dominierende eigene Lichtempfindlichkeit, gegenüber silbernitrathaltigen Gelatine- oder Kollodiumschichten.

Die überschüssig beigemengten Silberoxydsalze liefern nur an den stark belichteten Stellen größere Mengen von reduziertem Silber, weil hier das Chlorabsorbens das frei gewordene Chlor des photochemischen Zersetzungsprozesses beseitigt und Chlorsilber regeneriert, somit sekundär für die Rückbildung von Chlorsilber aufkommt und die Silberzufuhr beim weiteren Belichtungsprozeß vermehrt. So gibt wohl die ältere von mir 1899 gegebene und von Lüppo-Cramer wieder aufgegriffene Erklärung ein richtigeres Bild über die Photochemie des Chlorsilber-Auskopierprozesses als die Schaumsche Theorie.

Dagegen muß hervorgehoben werden, daß durch das während des Belichtungsprozesses entstandene bunte kolloidale Silber, das an Chlorsilberteilchen innig anhaftet und ähnlich wie ein optischer Sensibilisator wirkt, indem er neue optische Absorptionsgebiete in sichtbaren Spektren erschließt, welche die Farbenempfindlichkeit des Chlorsilbers (die ursprünglich auf Ultraviolett und Violett beschränkt ist) für das sichtbare Spektrum beträchtlich erhöhen, so daß das im Lichte etwas gedunkelte Chlorsilber z. B. hinter gelbem Glas beim Auskopierprozeß sich rasch weiter schwärzt, während weißes Chlorsilber hinter gelbem Glas sehr wenig empfindlich ist[1]). Die Farbensensibilisierung des Chlorsilbers durch kolloidales Silber wird nicht nur beim direkten Schwärzungsprozesse ersichtlich, sondern auch bei kürzerer Belichtung und folgender Entwicklung des latenten Lichtbildes mit den gebräuchlichsten photographischen Entwicklern[2]). Das beigemengte kolloidale Silber liefert ohne Lichteinwirkung keine sog. Entwicklerkeime zur chemischen photographischen Entwicklung, ist also für die Entstehung des entwicklungsfähigen Bildes nicht entscheidend. Erst im Zusammenwirken des kolloidalen bunten Silbers mit der Lichtwirkung wird das Chlorsilber über dem sichtbaren Spektralbezirk entwicklungsfähig, ganz analog den organischen Farbensensibilisatoren.

Die Lichtempfindlichkeit beim photographischen Belichtungs- und

---

1) Vgl. Eder, Verhalten von Chlorsilbergelatine mit kolloidalem Silber gegen das Sonnenspektrum. Phot. Korr. 1909, S. 277; Jahrb. f. Phot. 1910, S. 414.

2) Eder, a. a. O.

Entwicklungsprozeß bei Brom-, Chlor- und Jodsilber ist variabel, je nach ihrem molekularen Zustande, vielleicht auch je nach den anwesenden Keimen beginnende Zersetzung; dies zeigt sich am deutlichsten beim sog. Reifungsprozeß photographischer Emulsionen[1]). Dabei kann sich einigermaßen die Farbenempfindlichkeit verändern, z. B. die Spektralempfindlichkeit gegen Rot zu steigern oder, wie kürzlich gefunden wurde, durch nachträgliche Behandlung mit farblosen Stoffen weiter erhöhen. Baden von Bromsilbergelatine-Trockenplatten in 2 proz. Natriumsulfitlösung bei 10 Minuten und 30stündiges Waschen oder in 5 proz. Natriumsulfitlösung 5 Minuten waschen, Baden in 0,2 proz. Kaliumbikarbonatlösung und Waschen (5 Minuten) macht das Bromsilber einigermaßen empfindlicher über Grün, Gelb, Rot und Infrarot[2]). Ein Vorbad in Jodkaliumlösung 1:20000 durch 1 Minute und Waschen macht Bromsilberplatten merklich orange- und rotempfindlich; ähnlich wirkt Zyankaliumlösung[3]). Schon geringste Spuren von Metallen können erhebliche Veränderungen in hochgereifter Bromsilbergelatine hervorbringen, z. B. nimmt destilliertes Wasser in 30stündigem Stehen über Blei, Zinn, Zink, Eisen die Eigenschaft an, gebadete Trockenplatten etwas empfindlich zu machen, während Quecksilber die Empfindlichkeit drückt[4]). Diese Steigerung der Empfindlichkeit ist nicht so bedeutend, wie die eigentliche optische Sensibilisierung durch Farbstoffe zufolge Resonanzerscheinungen oder durch chemische Sensibilisierung durch Zusatz von Stoffen, welche die chemische Aktinität der sensiblen Substanz während der Belichtung beeinflussen.

Die sensibilisierenden Farbstoffe erteilen dem Brom- und Chlorsilber zunächst eine gesteigerte Lichtempfindlichkeit annähernd bei jener Spektralzone, welche sie selbst absorbieren, dabei wird das Sensibilisierungsmaximum meistens etwas gegen Rot zu verschoben. Außer dieser selektiven Sensibilisierung bewirken manche Farbensensibilisatoren eine Steigerung der Gesamtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze, die sich allerdings an und für sich bei hochgereiften Bromsilberemulsionen nur nebensächlich bemerklich macht[5]).

Man faßt eigentlich die Sensibilisatoren als Katalysatoren

---

1) Vgl. über Empfindlichkeit und Korngröße v. Svedberg, Anderson, Rennwick, Sheppard, Trivelli Phot. Korr. 1922, S. 67.

2) Capstaff und Bullock, Phot. Korr. 1921, S. 27.

3) Rennwick, Phot. Korr. 1921, S. 28.

4) Kropf, Phot. Korrespondenz 1922, S. 47.

5) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. 1921, S. 105; Hübl, Die orthochromatische Photographie, 1920, S. 89, W. Knapp in Halle a. d. S.

(sogenannte „Photokatalysatoren“) auf, welche die Reaktionsbeschleunigung entweder durch ihre anfängliche Anwesenheit oder durch ihr Entstehen während der Reaktion herbeiführen. Diese Photokatalysatoren können neue photochemische Absorptionsgebiete in das lichtempfindliche System einführen und dasselbe für erweiterte Spektralgebiete empfindlich machen. Hierher gehören die optischen Sensibilisatoren oder Farbensensibilisatoren photographischer Silberhaloidplatten, welche sich innig an das Silberhaloid durch Adsorption, vielleicht auch durch chemische Umlagerung anklammern; sie haben bei der Herstellung farbenempfindlicher Platten große praktische Bedeutung erlangt und sind auch in biologischer Hinsicht sehr beachtenswert.

Besonders zugänglich der optischen Sensibilisierung erwiesen sich Chlor- und Bromsilber; das Jodsilber hielt man für lange Zeit als unfähig zur photographischen Farbensensibilisierung, trotzdem es sich ohne Schwierigkeit anfärben läßt. Erst in jüngster Zeit gelang Lüppo-Cramer der Nachweis, daß auch Jodsilber der Sensibilisierung durch Farbstoffe in gewissen Formen zugänglich ist (s. u.).

Im allgemeinen wird die Fähigkeit der Silberhaloidsalze zur optischen Sensibilisierung von der Korngröße beeinflußt. Ferner ist die Nuance der Anfärbung der verschiedenen Silberhaloidsalze mit denselben Farbstofflösungen oft sehr verschieden. Triphenylrosanilin färbt z. B. Chlorsilber rein blau, Bromsilber deutlich grün, Jodsilber blaugrün (K. Kieser), Pinachrom färbt Bromsilber rot, Chlorsilber dagegen rein blau an[1]).

Dieses Verhalten erklärt vielleicht die wiederholt erörterte Beobachtung, daß Brom- und Chlorsilber häufig mit gleichbleibenden Farbensensibilisatoren identische Sensibilisierungsbänder im Spektrum geben, während anderseits kleine Differenzen hierbei beobachtet wurden.

Man nennt nach der gebräuchlichsten Terminologie gelbgrün empfindliche Platten (meist mit Eosin oder Erythrosin gefärbt) „orthochromatische Platten“, während grün-gelb-rot sensibilisierte Bromsilberplatten als „panchromatisch“ bezeichnet werden.

Die Eosinfarbstoffe, welche als mächtige Sensibilisatoren für Brom- und Chlorsilber erscheinen, sind saure Farbstoffe, sie neigen wenig zur Schleierbildung, halten unter Umständen sogar die Silberhaloidemulsionen klar und sind deshalb als Zusätze zu der geschmolzenen Gelatine-Emulsion oder als Farbbäder für farbenempfindliche Trockenplatten sehr beliebt. Die beste Sensibilisierung für Gelbgrün von 500 bis 600 $\mu\mu$

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. 1921, S. 81.

mit dem Maximum von 540 bis .570 $\mu\mu$ erhält man mit Erythrosin und Ammoniakvorbad. Die Bromsilbergelatineplatten werden 2 Minuten lang in $1^1/_2$ ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser gebadet und dann sofort in einem Farbstoffbad von 6 ccm Erythrosinlösung (1:500), $1^1/_2$ ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser unter stetem Schwanken 2 Minuten lang gebadet und im Finstern getrocknet [1]). Alle modernen Films (Agfa, Kodak) sind mit Erythrosin farbenempfindlich gemacht, jedoch nur im mäßigen Ausmaße, da allzu große Sensibilisierung die Haltbarkeit der Filme beeinträchtigen würde. Auch die meisten Landschaftsfilme, oder manche extrarapide Porträtplatten des Handels sind ebenso orthochromatisch gemacht. Auch im nassen Verfahren mit Bromsalzkollodium und Silberbad sind die Eosinfarbstoffe (besonders Äthyl- und Methyleosin) geeignet und werden durch Zusatz von Spuren von Silbernitrat (unter Bildung von Eosinsilber) besonders kräftig wirkend. Davon macht man im Negativverfahren mit Bromsilberkollodium Gebrauch, ebenso bei der Herstellung von Eosinsilber-Bromsilbergelatineplatten, wobei allerdings die Haltbarkeit der Platten mit zunehmendem Silbernitratzusatz beeinträchtigt wird.

Als Beispiel sei ein solches Erythrosinsilberbad angeführt: 150 ccm Wasser, 25 ccm Erythrosinlösung (1:500), 2 ccm Silbernitratlösung 1:100) und 1 ccm Ammoniak.

Orthochromatische Platten mit gedämpfter Blau-Violett-Empfindlichkeit stellt man durch Zusatz von gelben Farbstoffen als Dämpfungsfilter bei, was zunächst 1896 von Smith in Zürich geschah. Man verwendete zunächst Pikrinsäure — (auch von E. Albert in der orthochromatischen Kollodium-Emulsion seit vielen Jahren benützt) — die sich mit Eosinfarben gut mischen läßt; man neutralisiert sie mit Ammoniak. Ähnliche Zwecke erzielt man in neuerer Zeit mit dem kräftiger wirkenden Tartrazin (Miethe), Rapidfiltergelb oder Pyrazolgelb [2]). Pinachrom mit gelbem Dämpfungsfarbstoff gemischt, kommt als Pinorthol I von den Höchster Farbwerken in den Handel. E. Stenger und Ulrich wollen eine kräftigere Blaudämpfung dadurch erzielen, daß sie Gummiarabicumlösung mit „Filtergelb“ (Höchster Farbwerke) mischen und auf die Platten gleichmäßig gießen [3]); praktische Verwendung haben letztere

---

1) Eder, Rezepte u. Tabellen f. Photogr. und Reproduktionstechnik, W. Knapp, 1921, S. 56; vgl. Beck, die orthochromatische Platte, W. Knapp, 1915 und die Werke von A. Hübl, Orthochromatische Photogr. 1920 und Dreifarbenphotogr. 1921, W. Knapp.

2) König, s. Jahrbuch für Photogr. **21**, 195, 1915.

3) Zeitschr. f. Reproduktionstechnik 1914.

Vorschläge kaum gefunden. Lüppo-Cramer empfiehlt besondere Entwicklung für Farbenplatten, die solche gelbe Dämpfungs-Farbstoffe enthalten; man soll lange belichten und mit langsamem Entwickler arbeiten, weil die Blaudämpfung in den tieferen Schichten besser hervortritt und man somit auf Tiefenentwicklung hinarbeiten muß[1].

Eosinfarbstoffe sowie Rhodamin erhöhen aber auch beim direkten Schwärzungsprozesse die Farbenempfindlichkeit des damit gefärbten Chlor- oder Bromsilbers für jenen gelbgrünen Spektralbezirk, den sie selbst absorbieren.

Dieses Verhalten von Bromsilberpapier mit Rhodamin hatte Andersen zur Herstellung von gelbempfindlichen Photometerpapieren[2] verwertet. Eder[3]) benützte Erythrosinsilber in ammoniakalischer Lösung zum Baden von Chlorsilber- oder Bromsilbergelatinepapier für photometrische Untersuchungen und arbeitete das Verfahren für das Graukeil-Photometer (eventuell hinter gelben Lichtfiltern) aus. Z. B. ein Bad von 100 ccm Wasser, 5 ccm Erythrosinlösung (1 : 500) mit 10 bis 20 ccm Silbernitratlösung (1 : 100) und einigen Tropfen Ammoniak behufs Lösung des roten Niederschlages von Erythrosinsilber; solches gebadetes Bromsilberpapier ist 5 bis 10 mal empfindlicher gegen Tageslicht als Chlorsilberpapier und erreicht hinter gelbem Glas annähernd die Lichtempfindlichkeit von Bunsenschem Normal-Chlorsilberpapier im freien Tageslichte[4].

Neben den älteren sauren Eosinfarbstoffen haben die neueren Rot-, Gelb- und Grünsensibilisatoren überwiegende Bedeutung erlangt.

Die wichtigsten modernen Sensibilisatoren gehören in die Reihen der Chinaldinfarbstoffe und sind basische Farbstoffe. Diejenigen Chinaldinfarbstoffe, die sich vom Lepidin (γ-Methylchinolin) ableiten, nennt man „Zyanine“ dazu gehören der ältere Rotorange-Sensibilisator Zyanin, Äthylzyanin und das Chinolinrot, welches ähnlich dem Erythrosin sensibilisiert; es ist der einzige Grüngelb-Sensibilisator, der sich mit allen übrigen Chinolinfarbstoffen, z. B. dem Äthylzyanin mischen läßt, aber geringere praktische Bedeutung besitzt, als die sich vom Chinaldin (α-Methylchinolin) ableitenden „Isozyanine“. Sie

---

1) Jahrbuch für Phot. 1915—21, S. 208, vgl. Räumliche Verschiedenheiten bei der Entwicklung von Lüppo-Cramer „Kolloidchemie und Photographie“. 2 Aufl. 1921, S. 69.

2) Phot. Korr. 1898, S. 504 und 519.

3) s. Eder, Handb. der Phot. 3, 771, 1903, 5. Aufl.; Hübl, Orthochromat. Phot. 1920, S. 95.

4) Eder, Graukeilphotometer 1920, W. Knapp; Phot. Korr. 1920—21.

kommen als Chloride, Bromide, Jodide oder Nitrate in den Handel und sind meist leicht in Alkohol, aber schwer in Wasser löslich. Es werden gelbe, rote, violette und blaugrüne Chinaldinfarbstoffe verwendet, deren breite Absorptionsbänder im Spektrum annähernd mit dem spektralen Sensibilisierungsvermögen korrespondieren.

Als neuester Grünsensibilisator wurde in den Höchster Farbwerken ein gelber Farbstoff, das Pinaflavol gefunden, welcher das Bromsilber fast lückenlos über Blau ins Grün bis Orangegelb (ungefähr 650 $\mu\mu$) sensibilisiert und dadurch speziell für Zwecke der Spektrumphotographie einen Vorteil vor den Eosinfarben besitzt, weil letztere im Blaugrün ein Minimum der Sensibilisierung aufweisen. Diese Lücke in der Farbenempfindlichkeit war oft störend empfunden[1]) und ist nunmehr überbrückt. Die chemische Konstitution der Gruppe der gelben Pinaflavolfarbstoffe ist nicht bekanntgegeben worden. Durch das Pinaflavol sind die älteren Grünsensibilisatoren, wie Phosphin, Akridingelb und Akridinorange, die man im Bromsilberkollodium verwendete, überholt; dagegen hat sich Monobromfluorozeinnatrium als Grünsensibilisator für Bromsilberkollodiumemulsion im Dreifarbendruck bewährt, obschon auch auf diesem Gebiete die panchromatischen Isozyanine bevorzugt werden.

Die praktische Verwendungsart der Grünsensibilisierung mit Pinaflavol für Bromsilbergelatine-Badeplatten ist folgende: 3 ccm alkoholische Pinaflavollösung (1:1000) werden mit 100 ccm Wasser vermischt und darin die Bromsilbergelatineplatten während 3 Minuten gebadet und womöglich im Ventilator-Trockenkasten rasch getrocknet. Ammoniakzusatz ist ohne Nutzen[2]); dabei bewirkt Pinaflavol auch eine Steigerung der Blauempfindlichkeit (Lüppo-Cramer). In der geschmolzenen Emulsion bewirkt Pinaflavolzusatz Neigung zum Schleier (Eder). Dieser Grünsensibilisator aber kann auch in der Dreifarbenphotographie Verwendung finden, obschon hierfür die panchromatischen Platten in der Regel bevorzugt werden, weil man mit einer einzigen Plattensorte hinter den drei blauvioletten, grünen und orangeroten Lichtfiltern richtige Teilnegative erhalten kann.

Die photographischen panchromatischen Sensibilisatoren aus der Reihe der Isozyanine kann man aus praktischen Gründen je nach der Sensibilisierungsart in verschiedene Gruppen einteilen. I. Sensibilisierung in Grün, Gelb und Hellorange. Hierher gehört das vortreffliche Pinaverdol (Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main), ein roter

1) In der praktischen Photographie bunter Gegenstände stört diese Lücke nicht; wohl aber in der Spektrumphotographie.

2) König, Phot. Rundschau 1921; Eder, Phot. Korr. 1921, S. 29.

Farbstoff, der die Bromsilberplatten recht schleierlos erhält und deshalb bei allen Plattensorten gut verwendbar ist. Etwas weiter in Orange sensibilisiert gleichfalls schleierlos das Äthylrot (Miethe), noch etwas weiter ins Orange das Orthochrom (Höchster Farbwerke), das Perikol (Elberfelder Farbwerke vorm. Bayer). Sehr günstig zur Herstellung panchromatischer Platten wirkt das Pinachrom (Höchst) sowohl für Zwecke der Spektrumphotographie als namentlich in der Dreifarbenphotographie. Das Sensibilisierungsband reicht über die Fraunhofersche Linie C und zeigt nur eine geringe Depression im Blaugrün; ähnlich wie Äthylrot verhält sich das Homokol (Bayer), das eine Mischung eines Isozyanins mit Chinolinrot ist. II. Als Rotsensibilisator ist das blaue Pinazyanol vielfach verwendet; die Wirkung erstreckt sich weit ins Rot bis 800 $\mu\mu$, jedoch mangelt ihm die Grünempfindlichkeit, welche durch Kombinieren mit Orthochrom oder besser Pinaverdol einigermaßen geschlossen werden kann. Ähnlich wirkt das Isokol (Bayer), das einen Zusatz Chinolinrot enthält. Auch das Pinachromviolett (Höchst) wirkt ähnlich, neigt aber mehr zur Schleierbildung bei manchen Bromsilbergelatineplatten; ähnlich schleierbildend wirkt oft der Rotsensibilisator Pinachromblau, während diese beiden in Bromsilberkollodium-Emulsion prächtig und klar sensibilisieren. Übrigens sind alle Isozyanine ebenso für Gelatine als auch für Kollodium-Emulsion verwendbar. Man geht von einer käuflichen Bromsilberkollodium-Emulsion aus (von E. Albert in München, Sillib Brückmann in München oder Brend'amour in München). Man fügt auf 1000 ccm Kollodiumemulsion, 40 ccm einer Pinachromlösung (1 : 1000) zu oder, wenn man panchromatische Platten wünscht, überdies 20 ccm einer alkoholischen Lösung von Monobromfluoreszein (1 : 1000) oder eine Mischung von Pinachromviolett oder Pinachromblau mit Pinaverdol (je 20 ccm dieser Lösungen 1 : 1000), wenn man ein geschlossenes Band von Rot über das ganze Spektrum wünscht oder Pinachromblau, wenn man nur Rot-Gelb-Empfindlichkeit erzielen will. Die damit angefärbten Kollodium-Mutteremulsionen sind sehr lange haltbar und wenig farbenempfindlich. Die damit übergossenen Platten müssen nach dem Erstarren mit Wasser mehrere Minuten lang gebadet werden, bis die Streifen verschwunden sind; sie besitzen ihre volle Empfindlichkeit nur in nassem Zustande und verlieren sie fast völlig beim Trocknen. Die Gesamtempfindlichkeit ist die 2- bis 5 fache gegenüber einer nassen Kollodium-Badeplatte, erreicht aber nicht jene der Gelatineplatten [1]).

1) Eder, Rezepte und Tabellen, Knapp, 1921; Hübl, Orthochromat. Phot. 1920.

Verfügt man über sehr schleierlose Bromsilbergelatineplatten, so erweist sich Pinachromviolett als besserer Rot-Gelb-Sensibilisator als Pinachrom, denn die Wirkung erstreckt sich bis über 710 $\mu\mu$, zeigt aber ins Blaugrün eine stärkere Depression der Empfindlichkeit als Pinachrom, weshalb in der praktischen Dreifarbenphotographie letzteres bevorzugt wird. Für wissenschaftliche Zwecke ist aber die Kombination von Pinachromviolett mit Pinaverdol sehr beachtenswert, weil sie ein fast geschlossenes Empfindlichkeitsband von Rot das ganze Spektrum gibt, z. B. ein Bad von 80 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser, 3 ccm Pinachromviolett 1:1000 und 3 ccm Pinaverdollösung 1:1000, Badezeit 4 Minuten, kein Waschen. Geben solche Platten im Entwickeln Schleier, so entwickelt man sie nach einem Phenosafraninvorbad (1:2000) [1]. III. Für Orange, Rot und Infrarot dient das blaugrüne Dizyanin von den Höchster Farbwerken und ein neuerdings von Mees und Gutekunst in Rochester hergestellter Farbstoff aus der Reihe der Kryptozyanine (Kondensation von Lepidinäthyljodid mit Formaldehyd, nach dem Verfahren von Adams und Haller). Dieser Farbstoff soll nach Mees und Gutekunst das Maximum der Rotsensibilisierung bei 760 $\mu\mu$ haben, das Dizyanin an allgemeiner Empfindlichkeit übertreffen und ein hervorragender Rotsensibilisator sein, während Dizyanin weiter ins Infrarot reicht (Brit. Journ. Phot. 1922, S. 472). Das erste Sensibilisierungsmaximum der sensibilisierten Platten mit Äthylrot, Pinaverdol, Homokol, Orthochrom liegt bei ungefähr 580—585, Pinachrom bei 600, Pinachromviolett bei 630, Pinazyanol und Isokol bei 640, Pinachromblau bei 655, Pinazyanolblau bei 675 und mit Dizyanin bei 700 $\mu\mu$; die vollen Sensibilisierungsbänder verlaufen aber breit und weiter ins Rot. Bei Äthylrot, Pinaverdol, Orthochrom, Pinachrom ist ein ziemlich guter Anschluß über Gelb und Grün gegen die Blauempfindlichkeit des Bromsilbers gegeben; die Pinazyanole und Dizyanine lassen Lücken der Sensibilisierung im Grün, die durch Zusatz von Pinaverdol oder dgl. ausgefüllt werden können. Die panchromatischen und rotempfindlichen Platten spielten im Kriege eine große Rolle, insbesondere für Fernphotographie vom Flugzeug aus, weil rotempfindliche Platten eine weit größere Sicht beim Photographieren des Terrains ergeben, als gewöhnliche Platten. Die Atmosphäre zerstreut und schwächt rote Strahlen weniger als blaue und violette, weshalb rotempfindliche photographische Platten für Fernphotographie auf große Distanzen besonders geeignet sind.

---

1) Eder, Rezepte und Tabellen f. Photogr. 1921 S. 244.

Die Anwendungsart der Isozyanine zum Sensibilisieren von Bromsilbergelatineplatten ist so ziemlich für alle Arten (mit Ausnahme der Dizyanine) dieselbe: Man löst z. B. 0,1 g Pinachrom in der Wärme in 70 ccm Alkohol auf und fügt dann 30 ccm destilliertes Wasser hinzu. Diese Vorratslösung ist im Dunkeln sehr haltbar. Zum Färben der geschmolzenen Bromsilbergelatine fügt man auf 1 Liter 10 ccm dieser Lösung zu. Die Mutteremulsion muß aber ganz schleierlos sein. Gebräuchlicher und betreffs Farbensensibilisierung günstiger ist die Herstellung von Badeplatten: 200 ccm destilliertes Wasser werden mit 4 ccm der Pinachromlösung (1 : 1000) vermischt und daraus die Bromsilbergelatine-Platten 3 bis 4 Minuten in völliger Finsternis gebadet, dann 2 bis 3 Minuten in öfters gewechseltem destilliertem Wasser abgespült und möglichst schnell im Finstern (am besten in ventiliertem Kasten) getrocknet; diese Menge reicht zum Bade von 4 Platten im Format 9 × 12 cm hin (aber nicht für mehr). Hierfür waren früher Farblösungen mit etwa 30 Proz. Alkohol oder Azeton-Gehalt als Bad gebräuchlich, weil sie rasch und ohne Abspülen getrocknet werden können und weil dadurch dem Ausflocken von kolloidalem Farbstoff vorgebeugt wird; Pinachromviolett ist in reinem Wasser fast unlöslich und erfordert stets etwa 25 Proz. Alkoholzusatz. Aber der hohe Alkoholpreis macht sonst das annähernd ebenso wirksame rein wässerige Bad empfehlenswerter[1]). Ammoniakzusatz ist bei Pinachrom, Pinaverdol, Pinazyanol, Äthylrot, Perikol usw. im allgemeinen überflüssig und vermehrt die Schleierbildung ohne wesentliche Steigerung der Farbenempfindlichkeit. Manche Isozyanine entfärben sich aber schon mit Kohlensäure, jedoch nach dem Trocknen der Platten stellt sich die Farbe wieder ein. Manche Autoren (Hübl) empfehlen trotzdem den Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak oder etwas Borax[2]), um der Entfärbung vorzubeugen.

Eine eigentümliche Methode der starken panchromatischen Sensibilisierung gaben Montpillard und Gimpel an. Sie versetzen die Farbbäder mit etwas ammoniakalischer Chlorsilberlösung[3]). Sie stellen folgende Lösungen her: A. 1 g Pinaverdol in 1000 ccm Alkohol. B. 0,05 g Pinachrom in 1000 ccm Alkohol und C. 0,05 g Pinazyanol in 1000 ccm Alkohol. Als Sensibilisierungsmischung dient: 100 ccm A, 100 ccm B und 47 ccm C verdünnt mit 120 ccm Alkohol. Andererseits

---

1) Wässerige Lösungen der Isozyanine zersetzen sich nach einigen Tagen unter Ausflockung; auch wässerig-alkoholische Lösungen. Dagegen sind die Lösungen in reinem Alkohol haltbar.

2) Jahrb. f. Phot. 1915—21.

3) Bull. Soc. franc. Phot. 1922.

wird 0,2 g Chlorsilber in 92 ccm Wasser und 8 ccm Ammoniak (von 22°) gelöst. (Alle Operationen bei gelbem Licht.) Dann werden 10 ccm der Sensibilisierungsmischung, 10 ccm der Chlorsilberlösung und 80 ccm Alkohol von 22,5 Proz. gemischt (im Sommer kühlen!), darin Autochromplatten 3 Minuten gebadet, auf einer Zentrifuge rasch vom Badüberschuß abgeschleudert und rasch getrocknet. 100 ccm Bad genügen für 6 Platten 9 $\times$ 12 cm. Dicker gegossene gewöhnliche Trockenplatten werden 5 Minuten lang gebadet. Haltbarkeit höchstens 2 Tage! Namentlich Autochromplatten werden dadurch sehr farbenempfindlich. Auch gewöhnliche extrarapide Lumière-Bromsilbergelatineplatten werden höchst farbenempfindlich, so daß man bei nächtlicher Straßenbeleuchtung mit lichtstarken Objektiven in $^1/_2$—1 Sekunde Aufnahmen machen kann. Entwickler: Metol-Hydrochinon mit Desensibilisatoren.

Der Umstand, daß gewisse Isozyanine mit Essigsäure sich entfärben und beim Trocknen ihre Farbe und ihr Sensibilisierungsvermögen wieder annähernd erhalten und die praktische Erfahrung, daß hiermit gewisse Plattenfarben wesentlich klarere Platten geben, führte zur Wiederbeachtung einer alten, bereits 1886 von Weissenberger für Zyanin angegebenen Methode mit Essigsäurebädern; die Isozyanine flocken in solchen entfärbten Lösungen nicht aus und geben ebenso reine Platten, wie mit alkoholisch-wässerigen Lösungen. Das wässerige Sensibilisierungsbad mit Pinaverdol, Pinachrom oder Pinachromviolett wird mit ganz wenig Essigsäure entfärbt und wie gewöhnlich benutzt. Sie werden beim Trocknen rötlich und farbenempfindlich.

Der beste bisher bekannte Sensibilisator für Rot und den Beginn des Infrarot ist das Dizyanin (Höchst), ein blaugrüner Farbstoff, der nur bei Gegenwart von Ammoniak seine volle Wirksamkeit entfaltet, aber sich dann rasch zersetzt. Als Farbbad dient eine Mischung von 6 bis 10 ccm alkoholischer Dizyaninlösung (1:1000), 200 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol und 1 ccm Ammoniak. Die Lösung ist sofort zum Baden der Platten (3 Minuten lang) zu verwenden; die Platten müssen im Ventilator rasch getrocknet und am selben Tage verwendet werden. Sie neigen sehr zu Schleiern. Am besten wirkt saurer Amidol-Entwickler, den man durch Mischen von 1 g Amidol, 8 g wasserfreiem Natriumsulfit und 1 g wasserfreiem Natriumbisulfit herstellt. Er soll am selben Tage verwendet werden. Dieser Entwickler eignet sich wegen seiner Schleierlosigkeit bestens für alle Arten von Isozyaninplatten, erfordert aber etwas längere Belichtung, als die gebräuchlichen alkalischen Hydrochinon-Entwickler usw.

Die Isozyanine wurden vor dem Kriege nach den deutschen Pa-

tenten ausschließlich in Deutschland (Höchst und Elberfeld) erzeugt. Während des Krieges hat man in England und Amerika diese Patente sich angeeignet und diese Farben selbst hergestellt; namentlich das Colour-Laboratory of the United States Bureau of Chemistry machte Mitteilung über die Herstellungsmethoden, wobei man Pinaverdol-Sensitolgrün, Pinazyanol-Sensitolrot nannte.

In neuester Zeit befaßten sich Mees und Gutekunst im Untersuchungslaboratorium der Eastman Kodak Co. in Rochester mit der Herstellung verschiedener Isozyanine, die im Brit. Journ. Phot. 1922, S. 472 nach der Mitteilung Nr. 147 des Eastman-Kodak-Laboratoriums beschrieben sind. Es ist bemerkenswert, daß der daselbst beschriebene Kryptozyaninrotsensibilisator am besten in einer Verdünnung 1 : 500000 wirkt und in stärkerer Konzentration Schleier gibt.

Äthylrot wird aus Chinaldinjodäthylat und Chinolinjodäthylat mit Ätzkali hergestellt, es ist das Nitrat der Farbbase; Orthochrom aus Chinaldin und p. Toluchinolin; Pinaverdol aus p. Toluchinaldin und Chinolin; Pinachrom ist äthoxyliertes Äthylrot. Das Dizyaninbromid aus doppelt methylisiertem Chinaldin mit dem 2-, 4-, 6-Trimethylchinolin.

Die chemische Konstitution der Chinolinfarbstoffe ist von O. Fischer, A. Kaufmann, W. König, Vongerichten aufgeklärt [1]); ferner von W. H. Mills und W. J. Pope [2]), L. E. Wise und Elliot, G. Adams [3]); — Richard Bings Dissertation über „Isozyanide" 1914 kritisiert W. König: Bings „neuer" Farbstoff (p. Toluchinaldin, p. Toluchinolinäthylzyaninjodid) sei schon in den Höchster Farbwerken 1903 hergestellt und von E. Valenta [4]) beschrieben worden.

Rein alkoholische Lösungen der Farbstoffe auf Gelatine-Trockenplatten aufgegossen oder in Bromsilberkollodium aufgelöst, bewirken praktisch keine Farbensensibilisierung, erst wenn man in Wasser badet oder mit Wasser abspült, fällt der Farbstoff sensibilisierend an das Bromsilberkorn an. Darauf machte bereits Debenham (1896) bei Verwendung von Zyanin (Chinolinblau) aufmerksam und E. König benützte neuerdings dieses Verfahren zur Sensibilisierung mit Isozyaninen: 5 ccm alkoholische Färbstofflösung (1 : 1000) werden mit 100 ccm Alkohol vermischt und die Trockenplatten 5 bis 60 Sekunden darin gebadet, getrocknet (5 Minuten), wobei die Platten nicht farbenempfindlich werden,

1) S. Jahrb. f. Photogr. 1915—21, S. 186.

2) Phot. Journ. 1920, S. 183 und 304.

3) Chem. Zentralblatt 1919, II, S. 213; Adams u. Haller, Kryptozyanine. Amer. Chem. Soc. 42, 2661, 1920; Brit. Journ. Phot. 1922, S. 474.

4) Phot. Korr. 103, S. 359.

man somit bei rotem Lichte arbeiten kann; die gebadeten Platten sind sehr lange haltbar. Badet man sie 5 Minuten lang im Wasser und trocknet, so erlangen sie die volle Farbenempfindlichkeit[1]).

Die Tatsache, daß Farbstoffe in der geschmolzenen Gelatine-Emulsion eine geringere Wirkung zeigen als beim Baden der Trockenplatten in den Lösungen sucht Lüppo-Cramer[2]) dadurch zu erklären, daß er die stets in den Handels-Emulsionen vorhandenen Spuren von Bromammonium für die mangelhafte Sensibilisierung verantwortlich macht; dieses lösliche Bromid wird in den wässerigen Bädern entfernt. Kurzes Auswaschen von Trockenplatten vor dem Baden, eventuell mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser begünstigt das sensibilisierende Anfärben.

Wird eine Bromsilbergelatineplatte belichtet und dann in einer Pinachrom- oder Isozyanlösung gebadet, so wird beim nachfolgenden Entwickeln enorme Beschleunigung erzielt[3]); auch manche gelbe Farbstoffe wirken hinterher entwicklungsbeschleunigend, andere Farbstoffe (wie Methylenblau) sogar schleierbildend.

Das Entwickeln panchromatischer Platten geschah bis vor kurzem in völliger Dunkelheit. Die von Lüppo-Cramer 1920 entdeckten Desensibilisatoren vernichten oder vermindern die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers, ohne das latente Lichtbild wesentlich zu zerstören. Solche hervorragend praktisch bedeutende Desensibilisatoren sind die Safraninfarbstoffe, insbesondere das Phenosafranin (Lüppo-Cramer) ferner das Pinakryptolgrün (Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.), welches aus den fertigen Platten leichter auszuwaschen ist als das intensive rote Safranin. Man verwendet diese Desensibilisatoren als Vorbad 1 : 2000 bis 1 : 5000 durch 1 Minute bei Lichtabschluß, legt dann $1^1/_2$ Minute lang in den Entwickler und kann dann bei hellgelbem Lichte, ja sogar bei Kerzenlicht fertig entwickeln, ohne Schleierbildung befürchten zu müssen[4]). Man kann das Safranin direkt dem Entwickler zusetzen, z. B. auf 100 ccm Entwickler 10 ccm der Farblösung 1 : 2000.

---

1) Phot. Korr. 1918, S. 126. Das Verfahren ist geeignet für Pinachrom, Pinazyanol, aber kaum für Pinachromviolett und Pinachromblau, die in Wasser zu schwer löslich sind.

2) Jahrb. f. Phot., 1915—21, S. 204.

3) Kolloid.-Z. 1916, S. 278; Jahrb. f. Phot. 1915—20, S. 203.

4) Lüppo-Cramer, Das Safraninverfahren, 2. Aufl., Leipzig, 1921; Phot. Korrespondenz 1921, S. 25, 40, 85, 103 und 160. Pinolcyptolgrün. Phot. Korr. 1922, S. 103.

Arbeitet man nicht mit Kerzenlicht, sondern bei dem üblichen hellroten Dunkelkammerlicht, so kann die Verdünnung des Phenosafraninbades auf 1:20,000 bei 1 Minute Wirkungsdauer gesteigert werden, ohne daß beim nachherigen Entwickeln im gewöhnlichen roten oder orangegelben Dunkelkammerlichte die panchromatischen Platten verschleiern würden; dadurch wird die störende, allzu intensive Rotfärbung der Negative vermieden und diese Art der Entwicklung hat sich in der praktischen Dreifarbenphotographie bewährt [1]). Es wirken aber noch viele andere Substanzen als Desensibilisatoren z. B. die farbstoffähnlichen Oxydationsprodukte des Amidol-Entwicklers (Lüppo-Cramer) und viele Farbstoffe z. B. Pikrinsäure, Aurantia und Chrysoidin [2]) und es können Sensibilisatoren durch Einführung gewisser Atomgruppen in Desensibilisatoren sich umwandeln [3]).

Farbenempfindliche Bromsilber-Kollodium-Emulsionen, welche der Reproduktionstechniker für Gemäldeproduktionen und Dreifarbenautotypien verwendet, lassen sich bei gelbem Lampenlicht schleierlos entwickeln, wenn man das Safraninvorbad (1:2000) benützt [4]); es läßt sich aus der Kollodiumschichte leichter als aus Gelatineschichten auswaschen.

Für die Erkenntnis der Wirkung desensibilisierender Agenzien ist es bemerkenswert, daß nicht nur ein alter Amidol-Entwickler, sondern der normale Edersche Eisen-Oxalatentwickler (3 Teile Kaliumoxalateisen 1:3 und ein Teil Eisenvitriollösung 1:3) eine sehr starke desensibilisierende Wirkung hat, die sogar mit dem Safranin konkurrieren kann; dabei scheint der Gehalt an Ferrisalz, das stets in solchen an der Luft verarbeiteten Entwicklern vorhanden ist, die Rolle des Desensibilisators zu spielen. Dies erklärt die seit vielen Jahren den Praktikern bekannte Tatsache, daß photographische Platten, die einige Minuten im Eisenoxalat-Entwickler behandelt waren, bei ziemlich hellem, gelbem Lichte schleierlos zu Ende entwickelt werden können [5]). Das macht sich bei Pinachromplatten sehr deutlich bemerklich, während auffallenderweise orthochromatische Erythrosinplatten durch den Eisen-Oxalat-Entwickler nicht in ausreichender Weise geschützt werden (auch die alten H. W. Vogelschen Azalinplatten aus Zyanin und Chinolinrot wurden in Eisenoxalat schleierlos entwickelt gegenüber dem alkalischen Pyrogallol-Entwickler [6]).

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1921, S. 235.
2) Lumière und A. Seyewetz, Phot. Korr., 1921, S. 212.
3) E. König und R. Schulhoff, Phot. Korr., 1922, S. 43.
4) Broum, Phot. Korr., 1921, S. 129.
5) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. 1921, S. 92.
6) Eder, 1887.

Bei Jodsilber treten bei den Versuchen, es analog dem Brom- und Chlorsilber mit Farbstoffen zu sensibilisieren, anomale Wirkungen der Farbstoffe auf, welche bei sogenannten Umkehrungserscheinungen (Solarisation) sich bemerklich machen; dabei lösen sie eine starke Farbenempfindlichkeit des Jodsilbers aus, welche bisher unbekannt war [1]). Es ist bemerkenswert, daß viele der besten optischen Sensibilisatoren für Brom- und Chlorsilber (Eosin, Rhodamin, Pinachrom, Zyanin), sich beim Jodsilber als Desensibilisatoren erwiesen; wird aber das Jodsilber zunächst vorbelichtet und dann mit diesen Farbstoffen imprägniert, dem farbigen Lichte ausgesetzt, so erfolgt die Umkehrungserscheinung (Solarisation) mit derselben gesteigerten Farbenempfindlichkeit wie bei der normalen Belichtung von ebenso gefärbtem Brom- oder Jodsilber [2]).

Lichtempfindliche Chromatschichten. Monochromate sind mit Gelatine wenig lichtempfindlich, werden aber bei Gegenwart von neutralem Zitrat sensibilisiert (Namias).

Bichromate im Gemisch mit Leim oder Eiweiß sind an und für sich sehr lichtempfindlich; sie lassen sich katalytisch sensibilisieren, wenn Spuren von Kupfersalzen zugesetzt werden; dieser Katalysator beschleunigt sowohl die Lichtreaktion, als die freiwillige Selbstzersetzung (Unlöslichwerden der Chromatgelatine) im Dunkeln [3]). In der photographischen Praxis wirkt Zusatz von Kupfersalzen wie ein Sensibilisator im Pigment- oder photochemischen Fischleimverfahren.

Sensibilisierung durch Übertragungskatalyse.

Bei gewissen Photokatalysen leitet ein fremder Körper eine Teilreaktion ein, deren Geschwindigkeit größer als die Grundreaktion ist, z. B. oxydiert sich phosphorige Säure an Luft und Licht äußert langsam, nach Zusatz von Jodwasserstoff aber rasch, weil Jodwasserstoff an und für sich lichtempfindlich ist und durch sekundäre Reaktion die Oxydation der phosphorigen Säure durch primär ausscheidendes Jod sehr beschleunigt [4]). Die sogenannte „Edersche Lösung" wird nicht nur durch Farbstoffzusatz optisch sensibilisiert, sondern erfährt auch durch Zusatz von Ferrioxalat usw. eine starke Sensibilisierung (Winther), welche eine 100fache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte herbeiführen kann; jedoch ist ganz reine Quecksilberchlorid-Ammo-

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1922, S. 52.
2) —, Phot. Korr., 1922, S. 52 und 280.
3) Eder, Valenta, Jahrb. f. Photogr. 1915—21, S. 461.
4) Plotnikow, Allgemeine Photochemie 1920.

nium-Oxalat-Lösung an und für sich auch ein wenig lichtempfindlich[1]) und keineswegs ganz unempfindlich wie Winther geglaubt hatte.

Es handelt sich bei der Sensibilisierung der Ederschen Quecksilberlösung durch Eisensalze um eine Übertragungskatalyse; das Ferrioxalat wird zunächst zu Ferrooxalat photochemisch reduziert. Dieses scheidet sekundär Kalomel (Hg_2Cl_2) aus, wird dabei zu Ferrisalz rückoxydiert und geht neuerdings in diesen Prozeß aus; deshalb der große Umsatz bei geringem Eisengehalt. Dabei wird ein neues Spektralgebiet im sichtbaren Violett und Blau durch die Eisensalze erschlossen, welche ihrem Lichtabsorptionsgebiet entsprechen[2]). Hierher gehört auch das Verhalten von Ferrioxalat und -Zitrat, oder Tartrat in Gemischen mit Silbersalzen, welche höhere Empfindlichkeit als letztere beim Auskopierprozeß aufweisen, was in der Kallitypie (Sepia-Blitzlichtpausverfahren) ausgenützt wird, wobei primäre Lichtreduktion der Ferrisalze in Wirkung kommt. Ähnlich ist es mit Gemischen von Uranylnitrat und Silbernitrat in Kollodiumschichten bei der sogenannten Wothlytypie[3]), oder beim Platindruck usw. Hier erscheinen die Eisensalze als Sensibilisatoren der Edelmetallsalze.

Bei solchen Lichtreaktionen werden hierbei zumeist neue Spektralgebiete erschlossen, wie sich dies auch bei der Lichtreaktion des Ozons zeigt, das für sich allein nur für das äußerste Ultraviolett empfindlich ist, während es durch Zusatz von Chlor für das sichtbare Spektrum sensibilisiert wird, entsprechend dessen Lichtabsorptionssonne (über photokatalytische Wirkung der Uranylsalze usw. s. Plotnikow[4])).

Autosensibilisierung bei Farbstoffbildung. Die Oxydation der Leukobase des Fluoreszeins zu Farbstoff erfolgt bei Luftzutritt im Lichte rascher als im Dunkeln; für diese Reaktionbeschleunigung wird nicht nur die von der Leukobase selbst, sondern auch die von dem sich bildenden Farbstoff absorbierte Lichtmenge verwendet. Das entstehende Fluoreszein begünstigt also als optisches Sensibilisator seine eigene Bildung, wirkt also als Autosensibilisator oder Photo-Autokatalysator[5]). In ähnlicher Weise zeigen die Leukobasen von Brillantgrün, Rhodamin, Kristallviolett usw. in Kollodiumschichten eine starke Lichtempfindlichkeit, welche die Höchster Farbwerke zu photo-

1) Eder, Sitzb. der Akad. d. Wiss. in Wien math. naturw. Kl., 1914; Zeitschr. f. wissensch. Phot., 1914, Bd. 14, S. 172.

2) Vgl. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, 1920.

3) Eder, Handb. d. Phot., Bd. 4.

4) Vgl. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, 1920.

5) Groß, Zeitschr. f. physik. Chemie, 1901, Bd. 37, S. 158.

graphischen Kopierverfahren in bunten Farben benutzten [1]) und deren Verwendung für Photometrie sichtbarer Lichtstrahlen Eder ausarbeitete [2]). Sie sind für ihre komplementäre Farbe, entsprechend dem Absorptionsspektrum der im Lichte entstehenden Farbe empfindlich. Die Leukobasenpapiere enthalten stets kleine Mengen des ursprünglichen Farbstoffes, welcher optisch sensibilisierend beim darauffolgenden Belichten wirkt und so die Rückbildung des Farbstoffes aus der Leukobase autokalytisch befördert. Denselben Fall der Auto-Sensibilisierung kann man bei der Bildung gewisser Farbstoffe aus Benzidinchlorhydrat oder anderen Diaminen mit sauren Teerfarbstoffen, z. B. Chinolingelb, Eosin, Zyananthrol usw. beobachten [3]). Dabei wirken sauerstoffreiche Substanzen (Manganitrat, Chlorate) als Sensibilisatoren mit, im Photooxydationsprozesse mit Farbstoffbildung, und es ist Farbenbildung unter Nachdunkelung damit verbunden. Der primäre Photooxydationsprozeß des Benzidins geht wahrscheinlich im Ultraviolett vor sich und erfährt der anwesende Farbstoff eine gewaltige optische Sensibilisierung im sichtbaren Spektrum. Es bilden sich bunte photographische Kopien, deren Farbe durch die Absorptionszonen der beigemischten Farbstoffe bestimmt wird (Eder).

Die Pflanzenfarbstoffe, Chlorophyll, Blumenfarbstoffe usw. äußern starke optisch-photographische Sensibilisierung auf Silberhaloide, das sich besonders gut mit Bromsilberkollodium studieren läßt [4]). Man überzieht Glasplatten mit Bromsilberkollodium und überzieht die noch feuchte Schicht mit der alkoholischen Farblösung, spült kurz mit Wasser ab und belichtet im Spektrographen. Die verschiedenen Chlorophyllsorten, das Blattrot, die Farbstoffe der blauen Trauben, roten Rüben, Heidelbeeren, Holunder, Curcuma, Alkanna, Phlox, Fliegenschwamm, Täubling usw. geben charakteristische Sensibilisierungsbänder, welche mit der Eigenabsorption korrespondieren.

Auch Blutfarbstoffe wurden von Eder als Sensibilisatoren erkannt, die man am besten mit Chlorsilbergelatineplatten und chemischer Ent-

---

1) D.R.P.Nr. 160722 von 1904; 171671 von 1904; 175959 von 1908; Jahrb. f. Photogr., 1915—21, S. 227.

2) Sitzb. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1919; Photogr. Korr. 1919, S. 142; Jahrb. f. Photogr. 1915—21, S. 213 u. 227.

3) Verfahren der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, Nr. 337 173, 1919; Photometrisches Verhalten solcher Schichten, s. Eder, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, 15. Dez. 1921; Photogr. Korr., 1922, S. 89.

4) Eder, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien math. naturw. Kl. Bd. 1915 II., Bd. 124, S. 1061, Jahrb. f. Photogr., 1915—21, S. 199.

wicklung nachweisen kann[1]). Diese Befunde sind biologisch wichtig, weil Hausmann bei ihnen starke photodynamische Wirkung auf Lebewesen festgestellt hat[2]).

Beim photographischen Ausbleichverfahren wird die Veränderung der Farbstoffe im Lichte durch Wasserstoffsuperoxyd oder chemisch erregten Sauerstoff übertragen, durch Anethol, Thiosinamin, Thiokarbamid beschleunigt, wobei die Konstitution der Farbstoffe eine große Rolle spielt[3]).

Die biologische Wirkung des Lichtes steht mit der photographischen Sensibilisierung einigermaßen im Zusammenhang. Tappeiner und Jodlbauer haben zunächst die Wirkung fluoreszierender Farbstoffe bei Belichtung auf Infusorien beobachtet und sie als Photo-Dynamik bezeichnet[4]). Das Licht ist auch imstande auf Bakterien, Enzyme und Fermente zerstörende Wirkungen auszuüben, wenn der Flüssigkeit fluoreszierende Substanzen zugefügt werden.

Man schreibt den fluoreszierenden Stoffen eine besondere Rolle bei diesen optischen Sensibilisierungen zu.

Nach Stark soll die optische Sensibilisierung direkt durch Fluoreszenzlicht der betreffenden Moleküle hervorgerufen werden. Medizinisch und biologisch wichtig ist die Eigenschaft fluoreszierender Substanzen bei Belichtung auf Toxine und Protozoën zu wirken (Tappeiner).

Jedoch ist der unmittelbare Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Sensibilisierung keineswegs einwandfrei nachgewiesen, wenn auch das Fluoreszenzlicht eine Rolle zu spielen scheint, wobei nach Kögel auch die unsichtbare Fluoreszenz zu beachten wäre. Es ist aber nachgewiesen, daß auch nicht fluoreszierende Substanzen, wie gewisse Uran- und Eisenverbindungen[5]) und organische Substanzen, z. B. Dyazoanhydride[6]) photodynamisch wirken können. Schanz zeigte, daß ultraviolettes Licht Enzyme und Toxine inaktiviert, Eiweißstoffe fällt, wobei diese Vorgänge durch fluoreszierende Farbstoffe sensibilisiert werden[7]).

---

1) Eder, Sitzb. d. Akad. d. Wiss. math. naturw. Kl., Bd. 1913, IIa, Bd. 122, S. 190; Jahrb. f. Photogr. 1915—21, S. 197.

2) Biochem. Zeitschr. 1910; Jahrb. f. Photogr. 1915—21, S. 198.

3) Limmer, Valenta, Kögel, Kümmel, Jahrb. f. Phot. 1911 u. ff.

4) Tappeiner und Jodlbauer, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen, Leipzig 1907.

5) Neuberg und Galambos, Biochem. Zeitschr. 1914.

6) Kögel, Biochem. Zeitschr. 1919; Photogr. Korr. 1919, S. 145.

7) Biologisches Zentralbl. 1918; Fortschritte der Medizin 35. Jahrg.

Eine große Anzahl von Farbstoffen, die zum Teil in der Photographie als Sensibilisatoren bekannt waren, sensibilisieren auch Warmblüter[1]).

Eine eigentliche direkte optische Sensibilisierung der Farbstoffe der Bakterien usw. bei der Photodynamie kommt nach Tappeiner nicht in Betracht, dagegen ist die Mitwirkung von Sauerstoff erforderlich[2]). Wahrscheinlich werden die Farbstoffe durch Peroxydbildung reaktionsfähiger[3]). Hausmann fand, daß das Chlorophyll sehr intensiv photodynamisch auf Blutkörperchen wirkt[4]); insbesondere wirken aber Blutfarbstoffe, wie das dem Urobilin nahestehende Hämatoporphyrin, ein Derivat des Hämoglobins intensiv photodynamisch. Es wird im Lichte zum heftigen Gift für Infusorien und Warmblüter (weiße Mäuse), während dies im Dunkeln nicht der Fall ist[5]). Bemerkenswert ist die von Eder nachgewiesene Tatsache, daß Hämatoporphyrin für Bromsilber und Chlorsilber ein kräftiger optischer Sensibilisator ist, was für Oxyhämoglobin und Hämin nicht zutrifft; dieser Blutfarbstoff folgt den photochemischen Sensibilisierungsregeln im Zusammenhange mit der Lichtabsorption vollständig[6]).

Viele chemische oder optische Sensibilisatoren sind auch photodynamisch wirksam, aber anderseits erwies sich eine große Anzahl photodynamisch wirkender Substanzen ohne Effekt auf rein chemische Prozesse, ohne daß die Ursache ganz aufgeklärt wäre. Sehr eingehend untersucht Karl Boresch die Photokatalyse im Pflanzenreiche[7]). Neuberg fand, daß Eisen-, Uran- und Mangansalze schon in minimaler Menge als mineralische Katalysatoren die Lichtwirkung auf Pflanzen befördern können[8]). Dagegen beschleunigen nach Noack Eisen- und Mangansalze die Photooxydation extrahierter Pflanzenchromogene nicht.

Gaidukow fand, daß gewisse Algenarten (Schizophyzeen) einen von der Lichtfarbe abhängigen Farbenwechsel erleiden. K. Boresch[9])

---

1) Schanz, Optische Sensibilisatoren, Fortschr. der Medizin, 35. Jahrg.; Biochem. Wirkungen des Lichts, Pflügers Archiv f. Physiologie Bd. 170.

2) Tappeiner, Sacharoff und Sachs, Jahrb. f. Phot. 1906, S. 221, 1914, S. 119.

3) Kurt Gebhardt, Jahrb. f. Phot. 1914, S. 119.

4) Biochem. Zeitschr. 1908, S. 331.

5) Akad. d. Wiss. Wien 1910, Jahrb. f. Phot. 1911, S. 229 u. 430.

6) Eder, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien 1913, IIa, Bd. 122.

7) Die Naturwissenschaften 1922, S. 505; Archiv für Protistenkunde 1921, S. 1.

8) Biochem. Zeitschr. 1914.

9) a. a. O.

untersuchte diese als „chromatische Adaption“ im komplementären Lichte bezeichnete Erscheinung näher und fand, daß gewiße Algen in rotem und orangerotem Lichte sich nach Blaugrün, im gelbgrünen und grünen Lichte sich gegen Violett verfärbten. Im roten Lichte wird die Bildung von Pykozyan, im Grünen die des Pykoerythrins gefördert, welche von diesen Strahlen am stärksten absorbiert werden. Die sehr wahrscheinliche Rolle dieser Pykochromoproteide als Auxiiarfarbstoffe des Chlorophylls vorausgesetzt, stellt nach K. Boresch die komplementäre chromatische Adaption durch Anpassung des Absorptionsvermögens der Algen an die Lichtfarbe eine für die assimilatorische Leistungsfähigkeit sehr bedeutsame Reaktion des lebenden Organismus dar. Der Besitz von Begleitpigmenten überhaupt hält Boresch für eine auf die vollständige Ausnützung schwacher Lichtintensitäten abzielende Einrichtung. Der Besitz eines solchen Farbstoffes im besonderen befähigt Schizo-Rhodophyceen einerseits zum Leben in größeren Wassertiefen, andererseits in Verein mit dem Phykocyan zum Leben an sehr lichtarmen Orten auch nach der Wasseroberfläche.

So spielen die verschiedenen Arten der chemischen und optischen Sensibilisierung eine große Rolle nicht nur bei photographisch-photochemischen Prozessen, sondern auch in der Tier- und Pflanzenwelt.

(Eingegangen 4. August 1922).

Die dielektrische Festigkeit von Flüssigkeiten und festen Körpern.

Von A. Günther-Schulze.

(Mit 4 Figuren.)

Inhalt.

I. Definition des Begriffes.

Versucht man, den Begriff der dielektrischen Festigkeit, das heißt, der Festigkeit eines Dielektrikums gegen den Durchbruch einer elektrischen Entladung, gegen einen Funken, zu definieren, so gelangt man zu verschiedenen Ergebnissen, je nachdem ob man rein empirisch auf Grund der bisherigen Untersuchungen, oder theoretisch auf Grund der Vorstellungen der Elektrizitätslehre und der Atomistik an die Frage herantritt.

Der Versuch lehrt, daß vollkommene Nichtleiter praktisch nicht vorkommen. Schon bei geringen Spannungen ist stets ein, wenn auch vielfach äußerst geringer Strom im Dielektrikum vorhanden und beweist, daß bewegliche Ladungen, Ionen oder Elektronen, sich im Dielektrikum befinden. Solange nun der Strom nicht imstande ist, sich selbst Ionen zu schaffen, sondern auf die aus anderen Quellen stammenden Ionen angewiesen ist, wird seine Stärke durch die Zahl der Ionen begrenzt. Sobald aber das Spannungsgefälle im Dielektrikum so groß geworden ist, daß die vorhandenen Ionen durch Stoß auf die Moleküle des Dielektrikums diese in Ionen zu zerlegen vermögen, beginnt der Strom sehr schnell zu steigen und überschreitet bald jedes Maß. Es erfolgt ein Durchschlag, ein Funke.

Hiernach ist die dielektrische Festigkeit dasjenige Mindestpotentialgefälle, bei dem die unselbständige Entladung durch das Dielektrikum in eine selbständige sich selbst steigernde Entladung, einen Funken, übergeht.

Da die für den Funken erforderlichen außerordentlich großen Ionenmengen durch Ionenstoß geschaffen werden, ist die Frage nach der dielektrischen Festigkeit in diesem Sinne die Frage: wie groß muß die Stoßenergie der stoßenden Ionen sein, damit die gegebenen Moleküle in Ionen zerlegt werden.

Anders gestaltet sich die Definition, wenn man von der Elektrizitätslehre und der Atomistik ausgeht. Die Elektrizitätslehre teilt die Materie in Leiter, in denen sich frei bewegliche Ladungen, und in Nichtleiter, in denen sich an Ruhelagen elastisch gebundene Ladungen

befinden. Der elektrischen Leitung in den ersteren entspricht die dielektrische Verschiebung in den letzteren, der spezifischen Leitfähigkeit die Dielektrizitätskonstante.

Nun dürfte ohne weiteres einleuchten, daß die dielektrische Verschiebung, das ist die Verschiebung der Ladungen eines Moleküls oder Atomes relativ zueinander unter dem Einflusse eines äußeren Feldes mit wachsendem Felde nicht beliebig weit gehen kann, sondern daß es ein für jede Molekülart und innerhalb der Molekülart für jeden Aggregatzustand charakteristisches Feld geben muß, bei dem die dielektrische Verschiebung so groß wird, daß das Molekül oder Atom in entgegengesetzt geladene Ionen auseinandergerissen wird.

Diese kritische Feldstärke ist eine ebenso wichtige Materialkonstante wie die Dielektrizitätskonstante und gibt ebenso wie diese über die im Innern der Atome herrschenden Felder Aufschluß.

Hieraus ergibt sich folgende Definition der dielektrischen Festigkeit: Dielektrische Festigkeit eines Dielektrikums ist dasjenige Mindestpotentialgefälle, durch das die Bindung zwischen den Ladungen eines Dielektrikums zerrissen wird, so daß eine Entladung, ein Funke, durch das Dielektrikum geht.

Äußerlich gleichen sich die beiden Definitionen. Beide definieren als dielektrische Festigkeit dasjenige Mindestpotentialgefälle, bei dem ein Funke durch das Dielektrikum schlägt. Während aber die erste Definition von vornherein vorhandene freie Ionen als zur Einleitung des Funkens erforderlich ansieht und infolgedessen fordert, daß solche Ionen, wenn sie aus irgendwelchen Gründen nicht in hinreichendem Maße vorhanden sein sollten, durch besondere Maßnahmen vor der Messung herbeigeschafft werden, behandelt die zweite Definition derartige freie Ionen als Störungen, die unbedingt unschädlich gemacht werden müssen, ehe eine Messung der dielektrischen Festigkeit erfolgen kann.

Um diese verschiedenen Begriffe der dielektrischen Festigkeit auseinanderzuhalten, möchte ich die erste die dielektrische Stoßfestigkeit und die zweite die dielektrische Reißfestigkeit nennen.

II. Flüssige Dielektriken.

a) Reißfestigkeit.

Das Problem der Reißfestigkeit ist bisher weder bei Flüssigkeiten oder festen Körpern, noch bei Gasen gestellt worden. Bei den letzteren liegt die Ursache leider in einem non possumus. Es erscheint mit den

Mitteln der heutigen Experimentierkunst nicht möglich, hinreichend ionenfreie Gase herzustellen, und seitdem die durchdringende Erdstrahlung und die Verseuchung aller Materie mit radioaktiven Verunreinigungen bekannt ist, scheint die Lösung des Problems aussichtslos.

Bei den Flüssigkeiten scheinen die Bedingungen für die Ermittelung der Reißfestigkeit auf den ersten Blick günstiger zu liegen, als bei Gasen, weil die Stoßionisation bei ihnen aus Mangel an hinreichender freier Weglänge nicht in Frage kommt. Die kritische Wertung der bisherigen Versuchsergebnisse wird jedoch zeigen, daß sich hier ebensowenig eine Möglichkeit der Bestimmung der Reißfestigkeit bietet, wie bei Gasen.

b) Stoßfestigkeit.

1. Elektrodenform. Da die dielektrische Festigkeit durch die maximale Feldstärke bestimmt ist, der das Dielektrikum im Augenblicke des Durchbruchs ausgesetzt ist, müssen die Elektroden so bemessen sein, daß sich die maximale Feldstärke aus der an den Elektroden liegenden Spannung, ihrer geometrischen Form und ihrem Abstande berechnen läßt. Die ideale Elektrodenanordnung ist die zweier paralleler Ebenen, mit vollkommen homogenem Zwischenfelde. Für praktische Zwecke kommen dieser Anordnung zwei Kugeln genügend nahe, solange ihr Radius groß gegen ihren Abstand ist, was sich bei der Untersuchung der dielektrischen Festigkeit von Flüssigkeit, bei der es sich um geringere Abstände handelt, viel leichter erreichen läßt, als bei Gasen.

Beliebt sind auch konaxiale Zylinder als Funkenstrecken, da bei ihnen das maximale Feld auch noch bequem zu berechnen ist. Immerhin unterliegen sie dem Einwand, daß die bei ihnen vorhandene Divergenz der Feldlinien vielleicht die dielektrische Festigkeit beeinflußt, eine Möglichkeit, für die sich z. B. bei Gasen in der Literatur wiederholt Andeutungen finden, während die Frage bei flüssigen Dielektriken noch nicht geprüft ist.

2. Einfluß von Verunreinigungen. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die dielektrische Festigkeit flüssiger Dielektriken ist derartig groß, daß seine unzureichende Berücksichtigung die meisten bisherigen Messungen wertlos macht. Erschwerend kommt noch hinzu, daß suspendierte feste Verunreinigungen wie Staubteilchen und Fasern vielfach elektrostatisch in das Gebiet größter Feldstärke hineingezogen werden und sich dort anreichern.

Der Einfluß fester Suspensionen ist zuerst von Almy (4) untersucht worden. Dieser reinigte die von ihm untersuchten Flüssigkeiten dadurch von jeglichen Staubteilchen und anderen festen Verunreinigungen, daß er sie durch eine poröse Tonzelle unmittelbar in das Versuchsgefäß filtrierte. Er fand z. B. bei einer Schlagweite von 0,04 cm folgende Zahlen für Xylol:

1. Gewöhnliches reines Xylol in offenem Gefäß . . .	3 — 7,5 kV
2. „ „ „ durch Seide filtriert . .	7,5—12 „
3. Xylol, durch die Tonzelle filtriert nach dem ersten Funken	17,5—21 „
4. „ „ „ „ „ erster Funken, aber schon benutzte Elektroden	24 —25,5 „
5. Xylol, durch die Tonzelle filtriert, erster Funken, frisch polierte Elektroden	27,3—27,9 „

Als Konstanten der Formel $V = \alpha \cdot d + \beta$, V in kV, d in cm, gibt Almy folgende Werte an:

	α	β	Funkenpotential für 1 cm Schlagweite
Terpentinöl	243	6	249 kV
Xylol	402	12	414 „
Petroleum	576	6,06	582 „
Benzol	525	6,33	531 „

Das sind im Vergleich zu den üblichen Angaben der Literatur außerordentlich hohe Werte. Aus der Veröffentlichung von Almy geht aber nicht hervor, daß er die benutzten Flüssigkeiten ebenso sorgfältig getrocknet wie filtriert hat. Er spricht lediglich von Destillieren, was bei Stoffen, deren Siedepunkt nicht allzu weit von dem des Wassers entfernt ist, keine vollständige Befreiung von den letzten Wasserspuren zu bewirken vermag.

Dieses ist von Friese (22) mit großer Sorgfalt angestrebt worden. Dieser untersuchte mit Wechselspannung von 50 $\frac{\text{Per}}{\text{sec}}$ ein Transformatorenöl, das in einem Raume normaler Luftfeuchtigkeit aufbewahrt eine Funkenspannung von 50 $\frac{\text{kV}_{\text{eff}}}{\text{cm}}$ besaß. Durch sorgfältiges Entfeuchten dieses Öles durch Filtrieren und mäßiges Erhitzen unter vermindertem Druck kam er bis auf 130 $\frac{\text{kV}_{\text{eff}}}{\text{cm}}$. Dazu verwandte er den in Fig. 1 wiedergegebenen Apparat. In diesem befinden sich oben in einer Erweiterung des Gefäßes die plattenförmigen Elektroden. Darunter in

einem längeren Rohre eine größere Menge sorgfältig entfetteter Watte, die zuvor im Vakuum bei 110 ° C getrocknet war. Auch das Glasgefäß war vor dem Einbringen der Watte unter Erhitzen auf 420 ° C hochgradig evakuiert. An das die Watte aufnehmende Rohr war eine

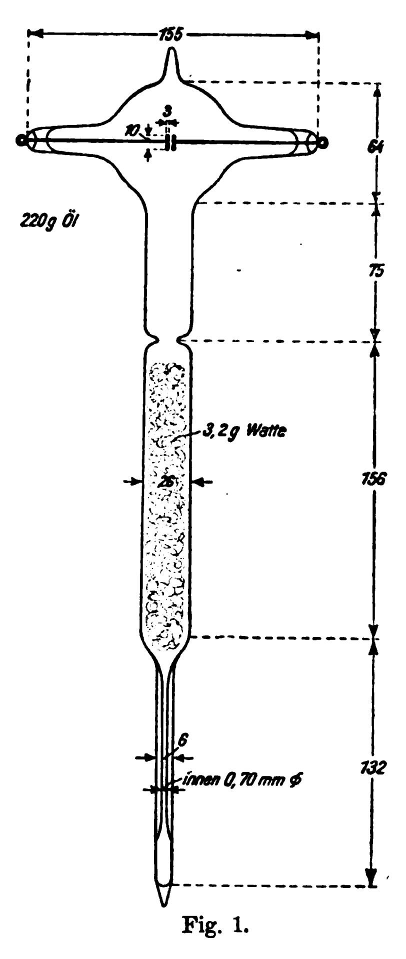


Fig. 1.

Kapillare angeschmolzen. Das Ganze wurde längere Zeit unter Erhitzen bis auf 110 ° C hochevakuiert, dann die Kapillare abgeschmolzen und ihre Spitze unter sorgfältig vorgetrocknetem Öl abgebrochen. Durch die enge Kapillare strömte nun das Öl ganz langsam in die Watte hinein und gab an diese nach Friese den letzten Rest seiner Feuchtigkeit ab, sodaß es völlig wasserfrei zwischen die Elektroden gelangte. Der erste

Funke gab dann ein Funkenpotential von 230 $\frac{kV_{eff}}{cm}$. Das entspricht einer Scheitelspannung von 325 $\frac{kV}{cm}$, liegt also zwischen den Werten, die Almy für die von ihm untersuchten flüssigen Dielektriken fand.

Sicherlich ist bei diesem Verfahren weitaus der größte Teil der Feuchtigkeit entfernt, ob aber der verbliebene Rest so gering ist, daß er wirkungslos bleibt, steht dahin. Ebenso zweifellos sind aber feste Verunreinigungen in Form von Fasern bei diesem Verfahren durchaus nicht beseitigt.

So liegen leider nur einerseits Werte vor, die mit genügend faserfreiem, aber nicht hinreichend entwässertem und andererseits solche, die mit genügend entwässertem, aber nicht faserfreiem Material angestellt worden sind.

Es ist sehr wohl möglich, daß eine Kombination beider Verfahren zu noch höheren Werten führen wird.

Aus den Versuchen von Almy und Friese folgt, daß sämtliche sonstigen Angaben der Literatur über Durchschlagsfestigkeit flüssiger Dielektriken höchstens relativen Wert haben, da bei allen die Beseitigung der beiden Störungsquellen nicht hinreichend gelungen, ja vielfach nicht einmal angestrebt ist.

3. Einfluß der Leitfähigkeit des Dielektrikums. Kock (17) fand, daß die Leitfähigkeit der von ihm untersuchten 6 Öle keine Beziehung zur dielektrischen Festigkeit zeigt. Da aber die von ihm ermittelten Werte der dielektrischen Festigkeit wegen des nicht beseitigten Einflusses von Feuchtigkeit und Fasern beliebige Werte sind, ist die Feststellung ohne Belang.

Almy (4) erhöhte die Leitfähigkeit von gereinigtem Xylol stark durch Anilinzusatz und fand, daß die dielektrische Festigkeit nicht geändert wird. Da Almy mit reinem Material arbeitete, ist diese Feststellung zuverlässig und wichtig.

4. Verzögerungserscheinungen und Frequenz. Die Frage, ob bei dielektrischen Flüssigkeiten ein ähnlicher Entladeverzug vorliegt, wie bei Gasen, ist direkt noch nicht geprüft. Indirekt beantwortet sie sich aus dem Versuch über die Abhängigkeit des Funkenpotentials von der Frequenz. Kock fand, daß das Funkenpotential der von ihm untersuchten (unreinen) Öle bei Wechselstrom beträchtlich höher liegt als bei Gleichstrom und mit der Frequenz steigt. Das Durchschlagen von flüssigem Dielektrikum ist nach ihm ein mit Trägkeit behafteter Vorgang.

Ebenso wies Peek (18) nach, daß die Funkenspannung bei flüssigem Dielektrikum stark von der Geschwindigkeit der Spannungssteigerung abhängt. Er untersuchte die Wirkung stoßförmig angelegter Spannungen

und mußte zum Durchschlag die Spannung um so höher steigern, je kürzer die Spannungsstoßdauer war.

Dem gegenüber fand Almy (4), daß man erheblich niedrigere Durchschlagsspannungen erhält, wenn man der Flüssigkeitsfunkenstrecke eine Gasfunkenstrecke parallel schaltet, in dieser Funken übergehen läßt und ihre Schlagweite langsam so lange vergrößert, bis die erstere Funkenstrecke anspricht. In diesem Falle wird die Flüssigkeit mit hochfrequenten Spannungsoszillationen beansprucht.

Das wichtige Ergebnis Almys, daß diese hochfrequenten Oszillationen die dielektrische Festigkeit der flüssigen Dielektriken verringern, steht nur scheinbar im Widerspruch zu den Versuchen von Kock und Peek, wie sich bei dem Versuch einer Theorie zeigen wird.

5. Einfluß des Druckes. Kock benutzte zur Untersuchung des Einflusses des Druckes auf die dielektrische Festigkeit von Ölen eine Zylinderfunkenstrecke und gibt selbst an, daß die Durchschlagsfestigkeit vom Wassergehalt und von Staubteilchen im Öl, welche bei der sorgsamsten Reinigung unvermeidlich seien, außerordentlich abhängig war. Kock fand, daß bei sämtlichen untersuchten Flüssigkeiten die Durchschlagsspannung zunächst proportional dem Druck ansteigt und dann bei 20—55 Atmosphären langsamer zu steigen und sich einem konstanten Werte zu nähern beginnt. Die Durchschlagsbahn im Öl bleibt für die einander folgenden Funken nicht dieselbe, sondern es bildet sich für jeden Maximalwert der Spannung eine neue Bahn aus.

Für die dielektrische Festigkeit V_0 bei 0 Atmosphären Druck und die Zunahme δ der Festigkeit für eine Atmosphäre Druckzunahme im linearen Teil der Beziehung $\left(\delta = \frac{V - V_0}{p}\right)$ fand Kock folgende Werte:

Ölsorte	Bei Gleichspannung		Bei Wechselspannung 50 $\frac{\text{Per}}{\text{sec}}$	
	V_0	δ	V_0	δ
Gargoyle Öl	70 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$	4,5 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$/Atm.	90 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$	8,5 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$/Atm.
Petroleum	70 „	3,5 „	100 „	13,0 „
Paraffinöl	75 „	2,8 „	70 „	5,3 „

Die größten von ihm beobachteten Werte sind:

	Gleichspannung	Wechselspannung
Gargoyle Öl	175 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ bei 40 Atm.	460 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ bei 40 Atm.
Petroleum	168 „ „ 40 „	490 „ „ 40 „
Paraffinöl	182 „ „ 40 „	490 „ „ 70 „

Friese (22) findet bei dem von ihm gut vorgetrockneten Öle bei Wechselspannung

$$V_{eff} = 86 + 0{,}08 \cdot B,$$

wo B der Barometerstand im mm *Hg* ist. Umgerechnet auf Atmosphären und Scheitelwert der Spannung ergibt das

$$V = 121{,}7 + 86 \cdot p.$$

Man hat hier also wieder das unerfreuliche Bild regelloser Werte. Was von den Kockschen Werten zu halten ist, ergibt der Vergleich des von ihm gefundenen Wertes für Petroleum von 73,5 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ bei 1 Atmosphäre und Gleichspannung mit Almys Wert für Petroleum, nämlich 582 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$.

Auch der Wert Frieses ist nicht mit der besten Ölsorte gewonnen, also voraussichtlich beträchtlich zu niedrig. Andererseits müßte man ihn wieder verkleinern, wenn man ihn auf Gleichspannung umrechnen wollte. Quantitatives läßt sich also über die Abhängigkeit der dielektrischen Festigkeit der Flüssigkeiten vom Druck kaum aussagen.

6. Art des Dielektrikums. Aus dem Vorstehenden dürfte hervorgehen, daß es zwecklos ist, die in der Literatur vorhandenen Zahlenangaben über dielektrische Festigkeit von Flüssigkeiten anzuführen.

Einen gewissen relativen Wert können vielleicht die folgenden Messungen beanspruchen: Przibram (8) hat eine Anzahl organischer Flüssigkeiten untersucht, indem er bei gegebener Spannung die größten erreichbaren Funkenlängen zwischen einem bis auf die Spitze im Glas eingeschmolzenen Platindraht und einer Kreisscheibe maß. Er findet: 1. in einer homologen Reihe nimmt die Funkenlänge mit wachsendem Molgewicht ab. 2. Eintritt eines Halogenatoms oder der NH_2-Gruppe bewirkt beim Benzol eine bedeutende Verlängerung der Schlagweite. 3. Auch *O*-Bindungen scheinen längere Funken zu geben als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Heydweiller (10) untersuchte die dielektrische Festigkeit schwach leitender wässeriger Lösungen mit Messingkugeln von 1 cm Durchmesser und 0,4—0,5 mm Abstand. Es ergab sich: eine Zunahme des Leitvermögens von wässerigen Lösungen ist mit einer Abnahme der dielektrischen Festigkeit verbunden, und zwar erfolgt diese Abnahme bei geringerem Leitvermögen schnell, bei höherem stark verzögert. Ein spezifischer Einfluß des gelösten Körpers konnte dabei nicht gefunden werden.

Die dielektrische Festigkeit des reinen schlecht leitenden Wassers war etwa neunmal so groß wie die der Luft, nämlich gleich 22500 Volt bei 0,4 mm und 26100 Volt bei 0,5 mm Funkenstrecke.

Nimmt man den von Heydweiller nicht bestimmten Koeffizienten β der Gleichung $V = \alpha \cdot d + \beta$ zu 6 an (er spielt bei Flüssigkeiten gegenüber α keine große Rolle), so ergibt sich für 1 cm Schlagweite $V = 414 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$, ein Wert, der zwischen den von Almy für die verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen Zahlen liegt.

Dieser Wert für Wasser ist von Störungen durch Feuchtigkeit und Suspensionen frei, dagegen ist er nach dem von Almy untersuchten Verfahren der Parallelfunkenstrecken mit zunehmendem Abstand gewonnen, ein Verfahren, das nach Almy erheblich zu niedrige Werte ergibt.

7) Versuch einer Theorie. Da noch kein Versuch gemacht worden ist, die Erscheinungen der dielektrischen Festigkeit bei Flüssigkeiten zu deuten, das Experimentieren ohne Führung durch eine Arbeitshypothese aber in Gefahr ist, sich in zielloses Probieren zu verlieren, sei folgender Versuch einer Erklärung der Erscheinungen zur Diskussion gestellt, zu dem sich ein Ansatz bereits bei Kock findet.

Der Ausgangspunkt der Überlegungen ist die vorstehend angegebene erstaunlich große Abhängigkeit des Funkenpotentiales der flüssigen Dielektriken vom Druck, die mit ihrer Kompressibilität nicht im entferntesten erklärt werden kann. Es waren gefunden von Kock im Mittel die sicherlich viel zu niedrigen Werte von 13 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ pro 1 Atm. Drucknahme bei Wechselspannung und von 3,5 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ pro Atm. bei Gleichspannung, von Friese der für Wechselspannung auch noch zu niedrige Wert von 86 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ pro Atm.

Für Gase folgt aus Versuchen von Hayashi (24) für Gleichspannung pro Atm. Druckzunahme zwischen 1 und 5 Atmosphären für

Luft	31,9 $\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$
O_2	32,4 „
N_2	36,9 „
CO_2	38,5 „

Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit den für Flüssigkeiten gefundenen folgt unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die von

Kock angegebenen Werte viel zu niedrig sind: die Zunahme der dielektrischen Festigkeit mit dem Druck ist für Flüssigkeiten von der gleichen Größenordnung wie für Gase.

Diese zunächst seltsam erscheinende Tatsache wird sofort verständlich, wenn man annimmt, daß die Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten eine verschleierte Gasentladung ist.

Eine nähere Überlegung läßt diese Annahme durchaus plausibel erscheinen. Dielektrische Flüssigkeiten ionenfrei zu machen, ist ebenso unmöglich wie bei Gasen. Abweichend von den Erscheinungen in Gasen vermögen diese Ionen aber nicht durch Stoß zu ionisieren, weil ihnen keine hinreichende freie Weglänge zur Verfügung steht.

Wird also ein steigendes Feld an das flüssige Dielektrikum gelegt, so erlangen die Ionen in diesem Felde eine steigende Geschwindigkeit, erleiden damit eine steigende Ionenreibung und bewirken eine steigende Erwärmung der ihre Bahn umgebenden Teile des Dielektrikums. Bei immer weiter steigendem Felde wird diese Erwärmung schließlich so groß, daß die Ionen eine minimale, submikroskopische Dampfbahn im Dielektrikum hinter sich zurücklassen. Gelangt ein Ion in diese Dampfbahn, so vermag es durch Stoßionisierung weitere Ionen zu bilden und dadurch die Funkenentladung einzuleiten, wenn auf seine freie Weglänge die erforderliche Spannung entfällt. Dieses ist jedenfalls bei sehr geringen Drucken der Fall, da dann die freien Weglängen groß sind. Das auf den Druck Null extrapolierte Funkenpotential ist also diejenige Spannung, bei der die in der dielektrischen Flüssigkeit stets vorhandenen Ionen durch Ionenreibung Dampfbahnen zu bilden vermögen. Die Größe dieser Spannung A hängt nach vorstehenden Erwägungen von folgenden Variabeln ab:

1. Von der Größe der im Dielektrikum vorhandenen Ionen, da von ihr die pro cm Weg erzeugte Reibungswärme abhängt.
2. Von der Viskosität des Dielektrikums aus dem gleichen Grunde.
3. Von der gesamten Verdampfungswärme λ.

Geht man vom Druck Null zu steigenden Drucken über, so nimmt die freie Weglänge der Ionen in der Dampfbahn anfangs umgekehrt proportional dem Druck ab. Es wird also ein dem Druck proportionales zusätzliches Feld B nötig, um die Erhöhung der Verdampfungswärme λ zu decken und die Stoßionisierung in der durch das Feld A gebildeten Dampfbahn zu bewirken. Die dielektrische Festigkeit wird also

$$V = A + B \cdot p.$$

Die Geschwindigkeit des Anstieges von V mit dem Druck, das heißt der Faktor B ist von folgenden Variabeln abhängig:

1. Dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten der dielektrischen Flüssigkeit und der Dampfbahn, da von diesem Verhältnis die Feldstärke in der Dampfbahn abhängt, die durchaus nicht etwa der an derselben Stelle in der Flüssigkeit herrschenden Feldstärke gleichgesetzt werden darf.

2. Die Größe der in der Dampfbahn befindlichen Stoßionen, da von dieser die freie Weglänge abhängt.

3. Der Dichte des gebildeten Dampfes.

4. Der Ionisierungsspannung des Dampfes.

5. Der Zunahme von λ mit dem Druck.

Die geschilderte Hypothese erklärt folgende Versuchsergebnisse:

a) daß die Zunahme der dielektrischen Festigkeit mit dem Druck für Flüssigkeiten von der gleichen Größenordnung ist wie für Gase,

b) daß die dielektrische Festigkeit bei Wechselspannung höher ist, als bei Gleichspannung und mit der Frequenz zunimmt. Denn der geschilderte Vorgang ist mit beträchtlicher Trägheit behaftet,

c) daß nach Almy die dielektrische Festigkeit im Gegensatz zu b) bei hochfrequenter oszillatorischer Wechselspannung niedriger ist als bei Gleichspannung. Denn das die Reibungswärme in der dielektrischen Flüssigkeit liefernde Ion oszilliert jetzt fast an derselben Stelle hin und her, konzentriert also die Reibungswärme auf diese Stelle, anstatt sie wie bei Gleichstrom auf eine längere Strecke zu verteilen,

d) daß nach Almy die starke Erhöhung der Leitfähigkeit von Xylol durch Anilinzusatz das Funkenpotential nicht erniedrigt. Denn es ist für die Entladung gleichgültig, ob wenige oder sehr viele Ionen im Dielektrikum vorhanden sind, solange ihre Zahl nicht so groß wird, daß sie das Feld wesentlich verzerren,

e) daß nach Hayashi die Kurve, die die Abhängigkeit der dielektrischen Festigkeit der Kohlensäure vom Druck darstellt, beim Verflüssigungspunkt der Kohlensäure (bei Zimmertemperatur) keinerlei Knick oder Unstetigkeit zeigt. Denn die dielektrischen Festigkeiten von Flüssigkeit und Dampf beim gleichen Druck unterscheiden sich um die Größe A. Diese ist wesentlich durch die gesamte Verdampfungswärme λ bedingt. λ ist beim kritischen Punkt Null, und bei den Versuchen Hayashis die in der Nähe des kritischen Punktes der Kohlensäure ausgeführt wurden, so klein, daß es keine merkliche Wirkung ausübte,

f) daß das Funkenpotential des von Friese untersuchten Öles sich in der in Fig. 2 wiedergegebenen Weise mit der Temperatur änderte.

Nach Fig. 2 steigt die Durchschlagsfestigkeit des Öles von 0° bis 60° C an. Die Ursache liegt in der starken Abnahme der Viskosität E des Öles, durch die die Reibungswärme der Ionen vermindert wird. Von 60° C an bleibt die Viskosität nahezu konstant und die Durchschlagsfestigkeit nimmt mit weiter steigender Temperatur ab, weil die gesamte Verdampfungswärme λ abnimmt.

Der von Almy beobachtete außerordentlich große Einfluß von Fasern und anderen suspendierten festen Verunreinigungen auf die dielektrische Festigkeit flüssiger Dielektriken dürfte daher rühren, daß diese stets Träger von Feuchtigkeit sind. Das folgt z. B. aus den Versuchen von Friese. Denn das von Friese aufs Äußerste getrocknete Öl enthielt zweifellos beträchtliche Mengen von Fasern aus der Watte, die es durchströmt hatte. Daß Friese trotzdem eine sehr hohe dielektrische

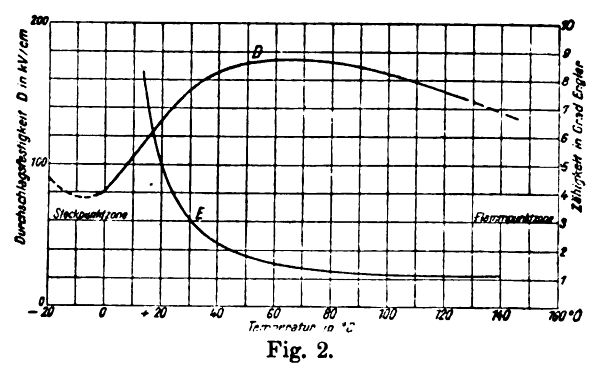


Fig. 2.

Festigkeit beobachtete, läßt sich nur dadurch erklären, daß diese Fasern ziemlich unschädlich waren, weil ihnen ihr Wassergehalt durch das vorhergegangene Trocknungsverfahren vollständig entzogen war.

Die weitere experimentelle Prüfung der entwickelten Hypothese erscheint sehr schwierig und mühsam. Für eine Reihe chemisch wohl definierter in ihren Eigenschaften möglichst voneinander abweichender Flüssigkeiten müssen durch eine Kombination der Verfahren von Almy und von Friese A und B bestimmt und die erhaltenen Werte zu den angeführten Größen in Beziehung gesetzt werden. Da nur der erste Funke zu brauchen ist, kann mit jeder mühsamen Reinigung nur ein Punkt erzielt werden. Und doch dürfte dieses Verfahren der einzige gangbare Weg sein, zu definierten Werten zu gelangen.

Die angegebene Hypothese erklärt, weshalb die bisher ausgeführten Untersuchungen über die dielektrische Festigkeit von Flüssigkeiten unter dem Titel „Stoßfestigkeit" mitgeteilt sind.

III. Feste Körper.

a) Reißfestigkeit.

Bei den festen Körpern sind zwei in ihrem Verhalten durchaus verschiedene Klassen zu unterscheiden. Die der einen Klasse sind auch in geschmolzenem Zustande nahezu Nichtleiter, also dielektrische Flüssigkeiten. Sie enthalten nur außerordentlich wenig Ionen. Zu dieser Klasse gehören beispielsweise Schwefel, Wachs, Paraffin. Die der anderen sind in geschmolzenem Zustande vorzügliche Leiter, die fast völlig in Ionen dissoziiert sind. Beim Erstarren ändert sich bei ihnen in der Regel im wesentlichen nicht die Zahl, sondern nur die Beweglichkeit der Ionen, die in der Nähe des Schmelzpunktes noch relativ groß ist, mit abnehmender Temperatur jedoch vielfach nach einer logarithmischen Funktion außerordentlich stark abnimmt. Diese Körper gehören also eigentlich zu den Leitern. Sie täuschen nur durch die Größe der Ionenreibung bei hinreichender Entfernung vom Schmelzpunkt Nichtleiter vor. Zu dieser Klasse gehören z. B. die Gläser, Glimmer, Porzellan, Marmor und alle salzartigen festen Körper. Man könnte sie Pseudodielektriken nennen.

Bei beiden Klassen scheint die Möglichkeit vorzuliegen, durch Hinabgehen zu sehr tiefen Temperaturen die Ionen gewissermaßen festzufrieren, die Ionenreibung so groß zu machen, daß die Reißfestigkeitsgrenze erreicht wird, ehe die Ionenbewegung zu stören vermag. Irgendwelche Versuche liegen in dieser Hinsicht noch nicht vor. Es scheint jedoch sehr wichtig, diesen einzigen Weg zur Ermittelung der Reißfestigkeit zu beschreiten.

b) Stoßfestigkeit.

1. Elektrodenform. Während sich die Elektrodenformen bei Gasen und Flüssigkeiten ohne weiteres ergeben, bilden sie bei festen Körpern ein sehr schwieriges Problem. Es ist zu fordern, daß

1. das Feld zwischen den Elektroden homogen ist,

2. die Elektroden dem Dielektrikum unmittelbar ohne irgendwelche Zwischenschichten anliegen,

3. Gleitfunken über die Oberfläche des Dielektrikums hinweg unmöglich gemacht werden.

Da nun die Dielektrizitätskonstante der festen Dielektriken in der Regel wesentlich größer als 1 ist, bietet bereits die Forderung eines homogenen Feldes Schwierigkeiten, solange man nicht die Elektroden vollständig mit dem Dielektrikum umhüllt. Der Funke neigt dazu, von den Kanten auszugehen.

Fig. 3 verdeutlicht das eigentümliche Verhalten von Funken bei festen Dielektriken. *G* ist eine Glasplatte, auf die die beiden Elektroden *a*, *b* aufgesetzt waren. Um Gleitfunken zu verhindern, war der Tonzylinder *c* mit Siegellack auf die Platte aufgekittet. Der Funke schlug nicht zwischen den Elektroden durch, sondern ging von *a* als Gleitfunke bis zur Siegellackkittung, unter dieser durch die Glasplatte und dann als Gleitfunke nach *b*.

Man könnte daran denken, das Dielektrikum in geschmolzenem Zustande um die Kugelelektroden herumzugießen und dann erstarren zu lassen. Da sich aber die meisten Stoffe beim Erstarren beträchtlich

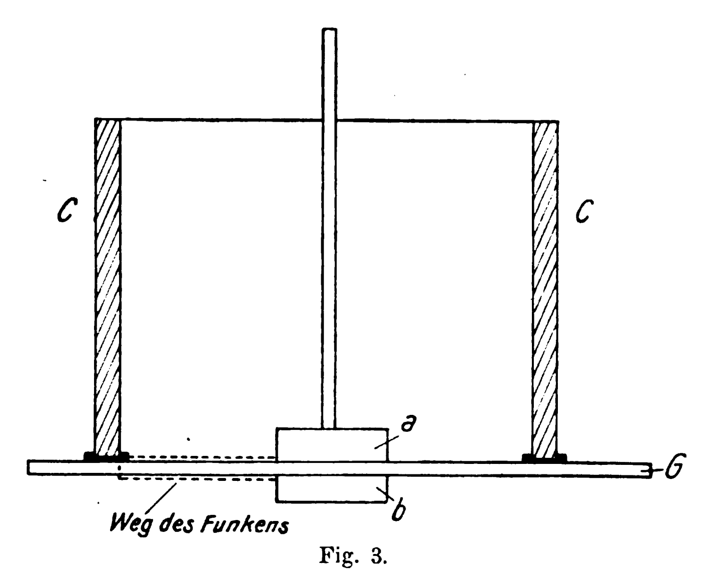


Fig. 3.

zusammenziehen, bilden sich dabei Lücken und Risse zwischen den Elektroden.

Das Verfahren, die Elektroden in Form kreisrunder Scheiben auf das plattenförmige Dielektrikum einfach aufzusetzen, wie bei dem Versuch der Fig. 3 vermag durchaus keine definierten Werte zu geben. Denn zwischen Elektroden und Dielektrikum befindet sich dann stets eine Luftschicht, deren dielektrische Festigkeit viel geringer ist, als die der Platte und in der sich infolgedessen Stoßionisation ausbildet, die auf das feste Dielektrikum übergreift.

In richtiger Erkenntnis dieses Fehlers und zur Vermeidung von Gleitfunken bestimmen mehrere Autoren die Durchschlagskraft fester

Körper unter Öl. Daß auch dieses Verfahren nicht brauchbar ist, zeigen Versuche von Voege (7), der die Durchschlagsfestigkeit derselben Glasplatte zu

69 kV in Leinöl
78 „ „ Petroleum
100 „ „ Paraffin

bestimmte.

Das beste Verfahren dürfte darin bestehen, daß man gemäß Fig. 4 an dem zu untersuchenden Material auf beiden Seiten zwei konaxiale kugelförmige Vertiefungen anbringt und diese durch Kathodenzerstäubung oder nach einem chemischen Verfahren mit einem Silberbelag als Elektroden versieht. Um gleichzeitig Gleitfunken zu verhüten, muß das Verhältnis der Längen b und a in Fig. 4 groß sein. Arbeitet man nicht mit sehr dünnen Platten, was wieder eine genaue Bestimmung der Dicke erschwert, so kommt man zu unbequemen und schwierig zu beschaffenden Größen der Versuchsstücke.

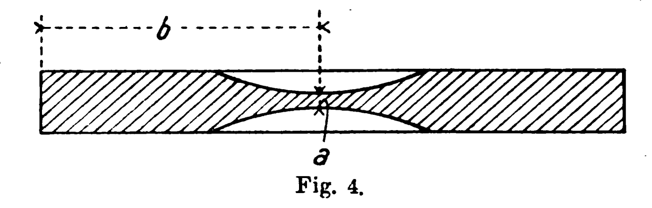


Fig. 4.

Ein radikales Mittel gegen die Gleitfunken besteht darin, daß man die zu durchschlagende Platte im höchsten Volumen untersucht. Dessen Widerstand gegen Entladungen ist so groß, daß Überschläge nicht mehr möglich sind. Vielleicht ist bei der geschilderten Art der Elektrodenaufbringung auch der Durchschlag unter Öl zulässig.

Ein eigentümliches Verfahren zur Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit fester Körper wenden Kießling und Walter (6) an. Sie finden, daß eine dünne Glasplatte, auf die ein Tropfen Stearin, Wachs, Siegellack usw. aufgebracht ist, von einer Entladung viel leichter durchschlagen wird, als ohne den Tropfen. Die Durchschlagsstelle liegt stets am Rande des Tropfens, sofern er auf dem Glase gut haftet. Noch viel weiter kommt man, wenn man in dem Tropfen einen feinen senkrechten Nadelstich bis auf die Glasoberfläche macht und die Elektrode in geringer Entfernung über der Stichöffnung in der Luft anordnet Auf diese Weise gelang es Walter (5) z. B. eine Hartgummiplatte, die eine 40 cm Funkenlänge in Luft entsprechende Spannung aushielt, mit

einer Spannung zu durchschlagen, die nur 10 cm Funkenlänge entsprach, und zwar stets innerhalb weniger Sekunden nach dem Anlegen der Spannung. Mit Hilfe dieses Verfahrens definiert Walter eine dielektrische Festigkeit. Die Ursache der Erscheinung ist nach ihm darin zu suchen, daß die gesamte elektrische Strömung sich in dem Stichkanal konzentriert anstatt sich gleitfunkenähnlich auf der Glasplatte auszubreiten. Die Hauptursache dürfte aber wohl die sein, daß in dem Stichkanal Stoßionen gebildet werden, die das Glas an der Stelle, an der sie es treffen, zerstören, und daß diese Zerstörung sich dann rasch durch die ganze Dicke des Glases fortpflanzt. Für eine wissenschaftliche Untersuchung der dielektrischen Festigkeit ist die Methode demnach unbrauchbar und vielmehr als abschreckendes Beispiel von Wert, denn sie weist darauf hin, daß die Möglichkeit von Ionenbildung zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum infolge von Luftschichten auf das Sorgfältigste ausgeschlossen werden muß.

2. Verunreinigungen, Verzögerungserscheinungen, Einfluß der Frequenz. Systematische Messungen über den Einfluß von Verunreinigungen liegen nicht vor. Auch der Entladeverzug und der Einfluß der Frequenz ist bei festen Körpern kaum untersucht.

3. Leitfähigkeit. Bei den festen Körpern, die als Pseudodielektriken bezeichnet werden, nämlich bei Gläsern und bei Quarz fand Almy (4) einen Parallelismus zwischen spezifischem Widerstand und dielektrischer Festigkeit. Der von ihm untersuchte Quarz hatte in der Richtung der Hauptachse bei kleinem elektrischen Widerstande $\alpha = 232{,}5 \frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}$ $(V = \alpha \cdot d + \beta)$ und senkrecht zur Hauptachse bei großem elektrischen Widerstande $\alpha = 312 \frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}$.

Nach Wilson und Mitchell (11) scheinen bei Glimmersorten hohe dielektrische Festigkeit mit hohem Widerstande und geringer Dielektrizitätskonstante zusammenzufallen.

4. Druck. Nach Kock (17) ist die Abhängigkeit der dielektrischen Festigkeit vom Druck für Hartgummi gleich Null.

5. Art des Dielektrikums. Es liegen nur wenige Daten vor. Versuche mit reinen, chemisch einheitlichen Materialien fehlen völlig. Walter (5) findet für gleiche Dicken der Dielektriken folgende relative Funkenlängen:

Gewöhnliches Glas	16,6 cm
Bleiglas	10,9 „
Hartporzellan	19 „

Glimmer	56	cm
Hartgummi	23	„
Hartgummi mit Zinnober. . .	12	„
Hartgummi mit Zinkoxyd . .	9,9	„

Almy (4) hat einige Glassorten und Glimmer untersucht, und findet ($V = \alpha \cdot d_{cm} + \beta$)

Glas I	$\alpha =$ 126 kV	$\beta =$ 12,45 kV
Glimmer	$\alpha =$ 5640 „	$\beta =$ 3 „

Nach Wilson und Mitchell (11) beträgt die dielektrische Festigkeit 0,1 mm dicker Glimmerplatten je nach der Sorte 1000 bis $2500 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$.

K. W. Wagner (15) maß gelegentlich einer Untersuchung über die Kapazität und den Verlustwinkel von Dielektriken mit Wechselstrom folgende Werte:

Paragummi, roh	0,9 mm dick	15,3 kV_{eff}
„ vulkanisiert	1,0 „ „	26,0 „
Weichgummi, normale Mischung .	1,0 „ „	27,4 „
Hartgummi I	1,0 „ „	40,0 „
„ II	1,0 „ „	38,6 „
„ III	0,9 „ „	32,5 „

Die Messungen wurden unter Transformatorenöl zwischen kreisförmigen Elektroden von je 25 cm² Oberfläche mit abgerundeten Ecken ausgeführt.

6. Theoretisches. Bei den echten festen Dielektriken, die auch im geschmolzenen Zustande Nichtleiter sind und nur äußerst wenig freie Ionen enthalten, dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei flüssigen Dielektriken. Nur ein Einfluß des Druckes kommt hier naturgemäß nicht in Frage.

Bei den Pseudodielektriken, die im geschmolzenen Zustande vorzügliche Leiter sind, auch im festen Zustande bewegliche Ionen in einer Anzahl enthalten, die der Anzahl der Moleküle vergleichbar ist, und nur deshalb zu isolieren scheinen, weil die Reibung dieser Ionen bei genügender Entfernung vom Schmelzpunkte enorm groß ist, liegen die Verhältnisse wesentlich anders.

Bringt man einen derartigen als vollkommen homogen vorausgesetzten Körper in ein homogenes steigendes Feld, so ist eine homogene mit der Feldstärke zunehmende Leitung durch den Körper zu erwarten. Diese erwärmt ihn gleichmäßig, vergrößert damit die Leitfähigkeit, den

Strom, die Erwärmung und so steigert sich der Prozeß, bis der Körper sich in einen vorzüglichen Leiter verwandelt hat.

Da es völlig homogene Körper nicht gibt, tritt statt dieses Vorganges ein anderer ein, der dadurch bedingt ist, daß die spezifische Leitfähigkeit dieser Art Körper mit der Temperatur außerordentlich stark ansteigt. Ist nämlich infolge einer Inhomogenität der spezifische Widerstand der zu untersuchenden ebenen pseudodielektrischen Platte an irgendeiner Stelle geringer als an den anderen Stellen, so ist an dieser Stelle die Stromdichte größer, infolgedessen auch die Abnahme des Widerstandes. Der Vorgang steigert sich an der Stelle des geringsten Widerstandes derart, daß sich schließlich der gesamte rapide zunehmende Strom auf diese Stelle konzentriert und sie, indem er sich auf einen ganz geringen Querschnitt zusammenzieht, so erhitzt, daß sie verdampft und dabei ähnlich wie eine Sicherung einen kurzschlußartigen Strom entstehen läßt.

Da sich der ganze Vorgang in der Regel in einem geringen Bruchteil einer Sekunde abspielt und infolge der Konzentration des Stromes auf eine Linie eine sehr enge Durchbohrung der Platte entsteht, erweckt der Vorgang den Anschein, als sei eine Funkenentladung durch ein Dielektrikum erfolgt, womit der Vorgang in Wirklichkeit nichts zu tun hat. Vielmehr ist er ein reines Labilitätsphänomen parallel geschalteter Widerstandselemente, deren Leitfähigkeit mit der Temperatur sehr schnell zunimmt.

Die Spannung, bei der dieses Labilitätsphänomen einsetzt, die „Durchschlags“spannung, hängt von vielen schwer auszuwertenden Faktoren, wie Grad der Inhomogenität, Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur, Wärmeleitvermögen, gesamte Verdampfungswärme λ (an der Durchschlagsstelle) ab. Infolge der wechselnden Inhomogenität erhält man bei Versuchen mit Pseudodielektriken stets beträchtlich streuende Einzelwerte und meistens keine eindeutige Beziehung zwischen „Durchschlags“spannung und Dicke der „durchschlagenen“ Schicht.

Eine Bestimmung der echten dielektrischen Festigkeit dieser Körper ist nur möglich, wenn es gelingt mit Hilfe sehr tiefer Temperaturen die Ionen hinreichend unbeweglich zu machen, und zwar liefert die Messung dann die dielektrische Reißfestigkeit.

Gerade bei den wichtigsten festen Isoliermaterialien der Technik, wie Porzellan, Marmor, Glimmer, Glas handelt es sich also nicht um dielektrische Festigkeit, sondern um eine Art Kurzschluß durch rapide Verbesserung der Leitfähigkeit an einer Stelle durch Überlastung.

Die Erscheinungen haben große Ähnlichkeit mit dem Leitendwerden

eines Nernstkörpers bei der Zündung, worauf Herr Nernst schon vor längerer Zeit bei einer Diskussion hinwies.

Demgemäß lauten die Richtlinien für die Herstellung eines möglichst hoch beanspruchbaren Isolators aus pseudodielektrischem Materiale:

1. Hohe Ionenreibung.
2. Geringer Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur.
3. Reinheit, insbesondere Fehlen leichter beweglicher Ionen (Alkaliionen sind in dieser Hinsicht besonders verdächtig).
4. Homogenität, keine Stellen größerer Leitfähigkeit.

Hierzu tritt bei Belastung der Isolatoren mit Wechselspannung als Zusatzbedingung

5. Möglichst geringe Energieverluste. Denn auch diese haben die Neigung, sich infolge der stets vorhandenen Inhomogenität des Materiales auf einzelne Stellen zu konzentrieren, wodurch sie noch außer der von ihnen bewirkten schädlichen Temperaturerhöhung dem Labilitätsphänomen den Weg bereiten.

IV. Literaturverzeichnis.

Zeitlich geordnet.

1) W. C. Röntgen, Über Entladungen der Elektrizität in Isolatoren. Gött. Nachr. 390, 1878.
2) T. W. Edmonson, On the disruptive discharge in air and liquid dielectrics. Phys. Rev. 6, 65, 1898.
3) Max Toepler, Über gleitende Entladung längs reiner Glasoberflächen. Wied. Ann. 66, 1061, 1898.
4) J. Almy, Über die Entladungspotentiale in festen und tropfbar flüssigen Dielektricis. Verh. d. D. phys. Ges. 1, 95, 1899/1900; Ann. d. Phys. (4) 1, 508, 1900.
5) B. Walter, Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit hochisolierender Substanzen. ETZ. 24, 796, 1903.
6) Kießling u. B. Walter, Über die dielektrische Durchbohrung eines festen Dielektrikums. Ann. d. Phys. 11, 570, 1903.
7) W. Voege, Die Schlagweiten in gasförmigen, flüssigen und festen Körpern. ETZ. 25, 1033, 1904.
8) Karl Przibram, Über die Funkenentladung in Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. 5, 574, 1904.
9) Paul Leppelmann, Über Funkenentladungen in Flüssigkeiten. Diss. Münster 1905.
10) Heydweiller, Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. (4) 17, 346, 1905.
11) E. Wilson and T. Mitchell, Dielectric strength and resistance of certain specimens of mica. Electrician 54, 880, 1905.
12) Max Toepler, Zur Kenntnis der Gesetze der Gleitfunkenbildung. Ann. d. Phys. 21, 193, 1906.

13) G. Benischke, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit in zwei hintereinandergeschalteten Isolierstoffen. ETZ. **28**, 95, 1907.
14) H. W. Tobey, Dielectric strength of oil. Proc. Amer. Inst. El. Eng. 1171, 1910.
15) K. W. Wagner, Dielektrische Eigenschaften verschiedener Isolierstoffe. Archiv f. Elektr. **3**, 67, 1914.
16) H. Gewecke u. W. v. Krukowski, Elektrodengröße und Durchschlagsspannung bei der Prüfung dünner Isolierstoffe. Archiv f. Elektrot. **3**, 63, 1914.
17) F. Kock, Die Durchschlagsfestigkeit von flüssigen, halbfesten und festen Isolierstoffen in Abhängigkeit vom Drucke. ETZ. **36**, 85, 1915.
18) F. W. Peek jr., The effect of transient voltages on dielectrics. Proc. Amer. Inst. El. Eng. 1695, 1915.
19) F. W. Peek jr., The effect of high continuous voltages on air, oil and solid insulations. Proc. Amer. Inst. El. Eng. **35**, 773, 1916.
20) H. H. Poole, On the electrical conductivity of some dielectrics. Phil. Mag. **42**, 488, 1921.
21) W. Kehse, Beginn der Streifenentladung in Luft und unter Öl. ETZ. **42**, 1064, 1921.
22) Robert M. Friese, Über Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen. Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **1**, 41, 1921.
23) J. L. R. Hayden and W. N. Eddy, Five hundred tests on the dielectric strength of oil. Journ. Amer. Inst. El. Eng. **41**, 138, 1922.
24) F. Hayashi, Zur Kenntnis des Funkenpotentiales in Gasen bei höherem Druck. Ann. d. Phys. **45**, 431, 1914.

(Eingegangen 25. März 1922.)

Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914.

Von **Gebhard Wiedmann.**

Die Entwicklung der lichtelektrischen Erscheinungen bis etwa zum Jahre 1914 wurde mehrfach eingehend behandelt, am ausführlichsten wohl von ihrem Entdecker — Herrn W. Hallwachs[1]) — selbst in dem Handbuch der Radiologie. Im Gegensatz zu den anderen Darstellungen wurde in der von Herrn Hallwachs am Schlusse auf Grund der damals vorliegenden, experimentellen Untersuchungen mit aller Entschiedenheit der Einfluß der im Metall gelösten Gase an dem Zustandekommen der lichtelektrischen Wirkung verfochten. In einem Anhang[1]) zu dieser lichtelektrischen Darstellung wurde von dem Herausgeber des Handbuches der Radiologie zwar die Ansicht, daß ein Ein-

fluß der Gase auf den lichtelektrischen Vorgang stattfinde, scharf bekämpft; jedoch weitaus die Mehrzahl der inzwischen erschienenen Arbeiten — die sich mit dieser Frage beschäftigten — haben zu einer Bestätigung des Gaseinflusses geführt.

In dem hier gegebenen Bericht sollen die seit 1914 veröffentlichten Untersuchungen über den normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt — sowie einige neuere eigene noch nicht bekannt gegebene — zusammengefaßt werden, soweit sie von Belang und zugänglich gewesen sind.

Die normale lichtelektrische Wirkung.

Bekanntlich haben R. Pohl und P. Pringsheim[2]) die von J. Elster und H. Geitel, sowie von J. Braun beobachteten Erscheinungen, daß für bestimmte Wellenlängen des einfallenden Lichtes der lichtelektrische Strom zuweilen bei gewissen Metallen beträchtlich größere Werte annimmt, als die für die beiderseits sich zunächst anschließenden Wellenlängengebiete, in die sogenannte normale und selektive Wirkung zergliedert, indem sie zeigten, daß diese lichtelektrischen Maxima außer von der Art der untersuchten Metalle von dem Zustande des einfallenden Lichtes abhängig sind, nämlich von dem Einfallswinkel und dem Polarisationszustand. Die allen lichtelektrischen Körpern gemeinsame, daher am längsten bekannte und eingehend untersuchte, lichtelektrische Wirkung ist die normale, das ist diejenige, die mit fortschreitender Abnahme der Wellenlänge oder Zunahme der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes an Größe wächst und im alleräußersten Ultraviolett den höchsten Wert erreicht. Diese normale Wirkung wurde als ausschließliche Wirkung des absorbierten Lichtes auf die lichtelektrisch erregbaren Körper betrachtet, sie zeigte jedoch verschiedenartige Veränderungen, so die Ermüdungserscheinungen, die auf die Einwirkung von Oberflächenschichten und dergl. zurückzuführen waren.

Die zu Beginn des Jahres 1914 erschienene Arbeit von G. Wiedmann und W. Hallwachs[5]) ist bereits von Herrn Hallwachs im Handbuch der Radiologie (in der Ergänzung zu § 34) eingehend besprochen. Sie wurde in der Absicht unternommen, an möglichst reinen und durch mehrfache Destillation in bester Gasleere erhaltenen Metallflächen ganz konstante Bedingungen für die normale und selektive Wirkung ohne jede Nebenerscheinung zu erhalten und ihre Abhängigkeit von den bekannten Einflüssen eingehend zu untersuchen. Wohl gelang es leicht, die Ermüdung zu beseitigen, dagegen war es trotz größter Vorsicht nicht möglich, verschiedene Oberflächen desselben Me-

talls herzustellen, die immer für dasselbe einfallende Licht auch den gleichen lichtelektrischen Strom lieferten; vielmehr zeigte es sich, daß mit fortschreitender Entfernung des in dem Metall in beträchtlicher Menge enthaltenen Gases die lichtelektrische Empfindlichkeit stark beeinflußt wurde und zwar so, daß mit zunehmender Entgasung des Metalls eine Verminderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit nebenherging. Dadurch war festgestellt, daß die Gase, die in dem Metall gelöst sind, eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der lichtelektrischen Wirkung sind und nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Mitwirkung der Gase bei dem Zustandekommen der lichtelektrischen Erscheinungen wissen wir, daß nicht nur im sichtbaren Gebiete des Spektrums, sondern auch in dem daran anschließenden Ultraviolett — soweit die Durchlässigkeit des Quarzglases reicht, also bis etwa 220 $\mu\mu$ — die gesamte lichtelektrische Empfindlichkeit der Körper fast ausschließlich auf die Mitwirkung der absorbierten Gase zurückzuführen ist. Herr Hallwachs bezeichnete diesen Vorgang als halbchemisch und nannte die Verbindung von gelöstem Gas mit dem Metall „Gasmetall".

Zu demselben Ergebnis gelangten fast zur gleichen Zeit K. Fredenhagen[3]) und H. Küstner[4]), die entsprechende Versuche an Zinkflächen angestellt hatten. *Zn* ist insofern ein hierfür sehr geeignetes Metall, als die Menge des okkludierten Gases äußerst gering und daher die Beseitigung der Gase durch Erneuerung der Oberflächen allein schon recht weitgehend geschehen kann. Tatsächlich ist auch Herr Küstner durch Schaben der *Zn*-Oberfläche zu sehr niedrigen Werten der lichtelektrischen Empfindlichkeit gekommen, trotzdem in dem Untersuchungsraume eine große Menge Metallteile vorhanden war, von denen reichliche Mengen Gas abgegeben wurden, so daß die Gasleere auf die Dauer nicht die beste bleiben konnte. Durch Erhitzen einer vorgelegten Menge Kaliums gelang es Herrn Küstner, die an den Wänden und Metallteilen haftenden Gase zu binden und die geschabte *Zn*-Oberfläche von reaktionsfähigen Gasen zu befreien und einige Zeit lang freizuhalten. Als notwendige Bedingung für das Zustandekommen des lichtelektrischen Stromes erkannten sie die Einwirkung von „reaktionsfähigen" Gasen. Ein ganz rein chemischer Vorgang, wie K. Fredenhagen und H. Küstner den lichtelektrischen Vorgang deuten wollen, dürfte derselbe jedoch nicht sein. Den beiden Forschern ist zuzustimmen, daß sich manche Gase neutral verhalten, ihre Ansicht aber, daß eine Beladung mit Wasserstoff den lichtelektrischen Effekt des *Zn* nicht beeinflußt, steht im Widerspruch mit den Befunden einer Reihe

anderer Forscher[8, 15]), unter denen E. Gehrcke und L. Janicki[13]) gerade bei Gasbeladung der Metalle durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff ebenfalls an *Zn* die größte lichtelektrische Wirkung erzielten, so daß sie zu der Vermutung gelangten, daß gerade dem Wasserstoffatom überhaupt der lichtelektrische Effekt zuzuschreiben sei. Übereinstimmend mit der seitherigen Ansicht über die Ermüdungserscheinungen ist deren Erklärung durch H. Küstner[16]), daß sie durch Reaktion von Gasen auf Oberflächenschichten hervorgerufen werden. Daß aber die reaktionsfähigen Gase des Raumes, in dem sich das Metall befindet, die Lichtelektrizität allein bedingen sollen, dürfte wohl kaum zutreffen. Vielmehr müssen wir sie dem Gase, das in den Metallen zum Teil in beträchtlichen Mengen gelöst ist, also dem sog. „Gasmetall" zuschreiben; denn selbst in der besten Gasleere, wenn der Gasraum auf das sorgfältigste von allen reaktionsfähigen Gasen befreit ist, bleibt die Empfindlichkeit eines Metalls Jahre hindurch dieselbe. Hierauf weist auch K. Fredenhagen[6]) hin und gelangt zu der Überzeugung, daß der lichtelektrische Effekt des *K* dem in dem Metall gelösten Gase zugeschrieben werden müsse und daß durch Entfernung des Gases aus dem Metall die lichtelektrische Elektronenemission zum Verschwinden gebracht werden könne.

Während diese Untersuchungen, sowie ihre teilweise Wiederholung[15]) unter eingehender Berücksichtigung der von verschiedenen Seiten gemachten Einwände, übereinstimmend die Mitwirkung der absorbierten Gase an dem Zustandekommen der Lichtelektrizität und deren Abnahme bis auf etwa den tausendsten Teil bei sorgfältiger Entfernung der Gase nachwiesen, ergab eine Nachprüfung dieser Ergebnisse durch R. Pohl und P. Pringsheim[7]) keine Spur einer Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit des *K*. Trotz tagelangen Kochens des Kaliums war allerdings immer noch Gasabgabe des auf bis 400° C erhitzten Metalles vorhanden. Hierin, sowie in dem Umstand, daß die verwendete Menge Kalium etwas gering, der Weg zwischen der letzten Destillation bis zur Meßzelle aber ziemlich lang war, so daß das Metall von den Glaswänden wieder reichlich Gas aufnehmen konnte, wodurch die vorhergehende Entgasung größtenteils hinfällig wurde, scheint der Grund des negativen Ergebnisses zu liegen. So ist es z. B. des öfteren vorgekommen, daß an Kalium-Zellen mit Quarzglasstopfen, die infolgedessen nicht genügend gründlich von den an den Wänden haftenden Gasmengen gereinigt werden konnten — hierzu ist bekanntlich eine Temperaturerhöhung auf 500°—550° C erforderlich — zunächst noch größere Lichtempfindlichkeit festgestellt werden

konnte, wenn nämlich nur ein Tropfen des Metalls in die Meßzelle herüberdestilliert wurde. Wurde jedoch diese Kaliummenge von nachfolgend herüberdestillierten, größeren Mengen überdeckt, so waren diese sehr unempfindlich.

Hier mag noch auf eine neuere Untersuchung von J. Elster und H. Geitel[41]) über den Einfluß der Gase auf die Lichtelektrizität hingewiesen werden, wo ebenfalls keine Verminderung der Empfindlichkeit festgestellt werden konnte. Wie bereits von Herrn Hallwachs[43]) bemerkt wurde, dürften die verwendeten Hilfsmittel nicht hinreichend gewesen sein, worauf die Herren J. Elster und H. Geitel auch selbst hinwiesen.

Eine scharfe Ablehnung der Ansicht über den Einfluß der Gase bei dem Zustandekommen der lichtelektrischen Wirkung findet sich in dem Anhang von E. Marx zu der Darstellung der Lichtelektrizität von W. Hallwachs in dem Handbuch der Radiologie[1]). Herr Marx zieht die zweifellos bestehende Parallele zwischen der thermischen und der lichtelektrischen Elektronen-Emission und ist der Meinung, daß dieselben Faktoren, die den Thermioneneffekt beeinflussen, auch die lichtelektrische Wirkung bestimmen. Die Stütze hierfür bilden die Langmuir'schen Untersuchungen über die Wirkung der Raumladung auf den Thermionenstrom, die bekanntlich dahin gehen, daß bei genügender Beseitigung aller Gasschichten von der Oberfläche der Metalle, sowie den Glaswänden, der reine Temperatureffekt zur vollen Geltung kommen müsse und unabhängig von der sonstigen inneren Beschaffenheit des untersuchten Metalles sei, ein Befund, der vor allem durch Versuche in der Verstärkerröhren-Technik durchaus nicht voll und ganz bestätigt wird. Umgekehrt wäre aus dem etwaigen Parallelismus zwischen Thermioneneffekt und lichtelektrischer Wirkung[37]), wenn letztere — wie die neueren Untersuchungen wohl einwandfrei ergeben haben — vom Gasgehalt der Metalle abhängig ist, zu schließen, daß auch der Thermioneneffekt stark vom eingeschlossenen Gase beeinflußt wird. Versuche hierüber sind hier im Physikalischen Institute in Gang gesetzt mit den modernsten Hilfsmitteln, um die Entgasung möglichst weit zu treiben.

Den widersprechenden Beobachtungen über den Einfluß der Gase auf die lichtelektrische Wirkung glaubte nun Herr Marx durch Annahme folgender drei möglichen Zustände an der belichteten Elektrode gerecht zu werden: einmal könnte der Fall eintreten, daß an der Elektrode allein eine Gasschicht übrig geblieben wäre, während im übrigen Raum des Entladungsgefäßes keine in Betracht kommende Gasmenge mehr vorhanden sein soll. Zweiter Fall: äußerste Gasleere

sowohl an der Elektrode, als auch im übrigen Entladungsraum — und endlich als letzter Fall: Gas sowohl an der Elektrode, als auch im Entladungsraum. Durch diese drei Annahmen und mit Hilfe der Raumladungstheorie, in dem Fall relativ guter, aber nicht höchster, mit den heutigen Hilfsmitteln erreichbarer Gasleere, sucht Herr Marx die Widersprüche aufzuklären. Im ersten Fall hätten wir hiernach einen sehr geringen Elektronenstrom zu erwarten, da die der Elektrode anliegende Gasschicht infolge von Elektronenabsorption eine große Leitfähigkeit erhält, so daß hier nur ein geringes Potentialgefälle herrscht und infolgedessen nur die schnellsten Elektronen zur Gegenelektrode gelangen können. Im zweiten und dritten Fall aber herrscht auch an der Elektrode ein Potentialabfall, so daß sämtliche Elektronen die Oberfläche verlassen und zur Gegenelektrode gelangen können, so daß der reine lichtelektrische Elektronenstrom zu erwarten ist, falls nicht im dritten Fall der Gasdruck so groß ist, daß bereits Stoßionisation eintritt. Herrn Marx wäre sicherlich beizustimmen, wenn es sich bei den Untersuchungen über den Einfluß der Gase auf die lichtelektrische Wirkung nur um diese drei Fälle gehandelt hätte. Wie aber aus den betreffenden Abhandlungen[4, 5, 8, 15, 46, 47]) zu ersehen ist, wurde die größte Sorgfalt darauf verwendet, die höchste mit den modernen Hilfsmitteln erreichbare Gasleere zu erhalten, so daß von Gasschichten an den Glaswänden, oder von an der Metalloberfläche adsorbierten Oberflächenschichten, die außerdem durch kräftiges Glühen bzw. Destillieren entfernt wurden, keine Rede mehr sein kann. Trotzdem wird aber bei fortgesetztem Glühen bzw. Destillieren noch eine ganz beträchtliche Menge Gas abgegeben. Es handelt sich bei dem mitwirkenden Gas vielmehr um das absorbierte, im Metall gelöste Gas, welches bekanntlich in einigen Fällen von dem Metall in großen Mengen aufgenommen und zähe festgehalten wird, so daß an diesem hier also in Betracht kommenden Gasgehalt des Metalls selbst die allerbeste, das Metall umgebende Gasleere fast nichts ändert.

An die Entfernung dieses Gases, das bei der Mehrzahl der Metalle in H_2 besteht, kann selbstverständlich erst herangetreten werden, wenn die im Versuchsraume oder an der Oberfläche der Metalle befindlichen Gase gründlich entfernt sind. Die Schwierigkeit der Beseitigung dieser Gase geht daraus hervor, daß man — wie aus den Arbeiten besonders von Herrn Sieverts[9]) über die Gasabsorption der Metalle zu ersehen ist — bis an das Absorptionsmaximum, das jeweils sehr nahe am Schmelzpunkt des betreffenden Metalls liegt und noch darüber hinaus herangehen muß, um ein einigermaßen gasfreies Metall zu erhalten.

Daß ferner mit einer kurzen Erhitzung des Metalls auf die betreffende Temperatur, oder einer einmaligen Destillation auch in der besten Gasleere nicht auszukommen ist, leuchtet wohl ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß manche Metalle mehrere Vielfache ihrer Volumen an Gas aufnehmen, wie etwa im Falle der lichtelektrisch wirksamsten Metalle *Na* und *K*, von denen ersteres etwa das 237fache, letzteres das 126fache seines Volumens von H_2 aufnimmt. Daß es Herrn Küstner[16]) gelang, an *Zn* nur durch Schaben allein die lichtelektrische Empfindlichkeit so bedeutend herabzudrücken, verdankte er wohl dem glücklichen Umstand, daß gerade *Zn* Gas nur in sehr geringer Menge aufnimmt, so daß man es hier hauptsächlich nur mit einer oberflächlichen Gasbeladung zu tun hat.

Man hat also bei dem lichtelektrischen Vorgang, wie bereits erwähnt, streng zu unterscheiden zwischen der Wirkung der an der Oberfläche der Metalle angelagerten, adsorbierten und der in den Metallen gelösten, absorbierten Gase. Die ersteren, die hauptsächlich für die Ermüdungserscheinungen verantwortlich zu machen sind, lassen sich mit den heutigen Hilfsmitteln verhältnismäßig leicht beseitigen, während die letzteren nur sehr schwer und bei manchen Gruppen von Metallen wohl kaum restlos zu entfernen gehen und in Verbindung mit dem Metall die lichtelektrische Wirkung verursachen.

Diese doppelte Einwirkung des Gases auf die Lichtelektrizität ist besonders schön am *Pt* von Kober, M. Sende und H. Simon[46]) sowie R. Suhrmann[47]) der Reihe nach herausgearbeitet worden. Die Arbeiten, über die teilweise schon des öfteren berichtet wurde[18, 43]), sind jetzt erschienen. Die Versuche wurden an dünnen *Pt*-Blechen ausgeführt, die durch Glühen mittels elektrischen Stromes im Innern einer großen, innen versilberten Glaskugel von den Gasen befreit wurden. Der Silberbelag der Kugel lag an Erde. Parallel zu dem Versuchsblech stand in einigem Abstand ein zweites Blech, das gewöhnlich nicht geglüht wurde und zur Kontrolle diente. Nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten ergab sich schließlich deutlich bereits nach den ersten kurzen Glühungen des *Pt*-Bleches, wodurch die die Elektronen an ihrem Austreten hindernde, an der Oberfläche des Metalls haftende Gasschicht beseitigt wurde, ein rascher Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit bis zu einem Höchstwert. Dieser ist nur abhängig von der Herstellungsart des Metalls, nicht aber von seiner Vorbehandlung und erreicht daher bei allen Blechen aus ein und derselben Metallprobe immer denselben Betrag, wenn die richtige Heizstromstärke zur Beseitigung der Oberflächenschichten gerade richtig gewählt

wird. Der Anfangswert aber, wie ihn das nicht weiter gereinigte Metallblech liefert, hängt ganz und gar von der Vorgeschichte des Metalles ab und so kann es vorkommen, daß verschiedene Bleche von ein und derselben Probe die allerverschiedensten Anfangswerte geben. Bei einiger Übung hat man es vollkommen in der Hand, diesem Anfangsbetrage höheren oder niedrigeren Wert zu geben, indem man das zu untersuchende Blech vorher durch Schaben, Glühen oder mit Säuren behandelt. Als Ausgangswert ist daher zweckmäßig der Höchstwert, das ist der dem von Verunreinigungen und Oberflächschichten befreiten Metall zukommende Wert, zu nehmen. Ist der Höchstwert, der also nur dem reinen Metall und dem davon gelösten Gas — Gasmetall — zuzuschreiben ist, erreicht, so hat eine teilweise Verschlechterung der Gasleere, wie auch eine Verbesserung derselben durch tagelanges, ununterbrochenes Pumpen keinen, oder nur ganz geringen Einfluß auf die Elektronenabgabe. Glühen des Bleches aber in höchster erreichbarer Gasleere muß das im Metall gelöste Gas umso kräftiger freimachen, je näher die Glühtemperatur an den Schmelzpunkt des Metalls heranreicht. Bei starkem Glühen ist auch die Gasabgabe zunächst eine so beträchtliche, daß nur sehr vorsichtig und nur kurze Zeit geglüht werden darf, damit keine größere Gasmenge im Versuchsraum sich ansammeln und von dem erkaltenden Metall wieder aufgenommen werden kann. Aus demselben Grund ist darauf zu achten, daß die Glaswände und Metallteile des Untersuchungsraumes sich in entsprechend großer Entfernung von dem Glühblech befinden.

Da wir aber das in dem Metall gelöste Gas für das Zustandekommen der Lichtelektrizität mit verantwortlich machen, so muß mit fortschreitender Entfernung dieses Gases auch die lichtelektrische Empfindlichkeit beständig abnehmen. Das ist der Fall und die zahlreichen Versuche an *Pt*-Blechen bestätigen das seinerzeit an *K* und *Zn* gefundene Ergebnis voll und ganz und wie dort gelang es auch bei *Pt*, die Empfindlichkeit auf einen verschwindend kleinen Betrag herabzudrücken, wenn als Anfangswert der Höchstwert genommen wird.

Diese bei der Entgasung von *Pt*-Blechen erhaltenen Ergebnisse finden eine teilweise Bestätigung durch die Untersuchungen von R. J. Piersol[28]), die er ebenfalls an *Pt* und noch an einer Reihe anderer Metalle angestellt hat. R. J. Piersol fand ebenfalls sehr scharf ausgeprägt ein Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei einer Heizstromstärke von etwa 20 Amp. Aber nicht etwa nur an *Pt* allein trat dieser Höchstwert auf, sondern ebenso scharf auch noch bei anderen Metallen, vor allem an *Ni* bei derselben Glühstromstärke. Auch an

Pd war es bei etwa derselben Glühtemperatur festzustellen in guter Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von F. Stumpf[8]). Die Versuche wurden an Metallblechen angestellt, die durch Stromzufuhr zum Glühen gebracht wurden. Leider sind keine Temperaturmessungen gemacht, es ist jedoch zu schließen, daß die Heizstromstärke von 20 Amp. einer Temperatur von etwa 600° C entsprach. Dann hätten wir uns das Hervortreten dieses Maximums — entsprechend der oben erwähnten Vorstellung über die Beseitigung der Oberflächenschichten — dadurch hervorgebracht zu denken, daß durch Verdampfen hauptsächlich von an der Oberfläche der Metalle zähe anhaftenden Feuchtigkeitsschichten den lichtelektrischen Elektronen der Austritt aus dem Metall freigemacht wird. Bekanntlich ist zur Beseitigung von Feuchtigkeitsschichten von Glaswänden und dergl. eine Temperatur von etwa 550° C erforderlich. Auch der Umstand, daß bei den verschiedenen Metallen zur Erreichung des Höchstwertes jedesmal dieselbe Glühstromstärke erforderlich war, läßt darauf schließen, daß es sich hier um die Beseitigung von Oberflächenschichten von derselben Beschaffenheit handelte. Bei weiterer Steigerung des Glühstromes und dadurch bedingter, fortschreitender Entgasung des Metalls sank die austretende Elektronenmenge genau so, wie bei den Versuchen des Herrn Simon[46]), allmählich herunter und gelangte schließlich zu einem dauernden Endwert. Diesen Endwert, der höher als der Anfangswert lag, hielt Herr Piersol für den lichtelektrischen Elektronenstrom des reinen Metalls. Wie aber bereits auseinandergesetzt, ist als Anfangswert der Höchstwert hier bei etwa 20 Amp. Heizstromstärke zu nehmen und nicht der des ungeglühten Metalls, der ganz von der Vorgeschichte des betreffenden Metalls abhängt und infolge dessen den größten Schwankungen unterworfen ist. Die Schlußfolgerung des Herrn Piersol über den Endwert, daß derselbe nämlich — wenn einmal erreicht — konstant und dem reinen Metall zuzuschreiben sei, dürfte nicht zutreffend sein, da die sorgfältigen Untersuchungen der Herren Sende und Simon[46]), sowie des Herrn Suhrmann[47]) ein weiteres Sinken der Elektronenabgabe ergeben haben. Allerdings mußte Herr Piersol zu diesem Ergebnis gelangen, da er bei weitem nicht die Entgasung erreicht hat, die wir mit den heutigen Hilfsmitteln zu erreichen imstande sind und die nötig ist, um die zähen von dem Metall festgehaltenen, absorbierten Gase allmählich herauszubekommen. Bei den Versuchen von Piersol ist nämlich eine rotierende Quecksilberpumpe verwendet worden, mit der nur mühsam eine Gasleere von einigen Tausendsteln mm *Hg*-Druck erreicht werden kann. Ferner

ist zu bedenken, daß bei der großen Ausdehnung der zur Untersuchung verwendeten Metallbleche, die zu glühen und durchzuschmelzen Heizströme bis zu 90 Amp. und darüber nötig waren, denn die Bleche waren 38 mm lang, 12,7 mm breit und 0,05 mm dick, gewaltige Gasmengen abgegeben wurden. Bei dem langsamen Gang der Pumpe aber konnten diese Gasmengen nicht rasch genug beseitigt werden und wurden daher von dem erkaltenden Metall größtenteils wieder aufgenommen bis ein stationärer Zustand erreicht .war. Wie vorsichtig beim Glühen und Wegschaffen der Gase zu Werke gegangen werden muß, ist aus der Arbeit von M. Sende und H. Simon[46]) zu erkennen, aus der hervorgeht, daß — wenn es gelingen würde, die Temperatur bei der Entgasung bis in die allernächste Nähe des Schmelzpunktes zu steigern, sodaß das im Metall gebundene Gas größtenteils abgegeben wird — die lichtelektrische Empfindlichkeit auf einen unbedeutenden Bruchteil herabsinkt, wenigstens soweit es das Gebiet des mit den üblichen Hilfsmitteln zugänglichen Ultraviolett betrifft.

L. A. Welo[36]) hat die Untersuchung von R. J. Piersol mit denselben Hilfsmitteln fortgesetzt. Im ersten Teil seiner Arbeit werden die Ergebnisse von R. J. Piersol bestätigt.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß bei den lichtelektrischen Erscheinungen nicht allein ein Einfluß der Gase, die den Versuchsraum erfüllen oder an der Oberfläche der zu untersuchenden Körper sich befinden, in Betracht kommt, daß vielmehr an dem Zustandekommen der lichtelektrischen Erscheinungen vor allem die in den Metallen gelösten Gase die größte Rolle spielen und daß daher die Größe der lichtelektrischen Wirkung ein und desselben Metalls von seinem inneren Gasgehalt bestimmt wird. Die erstere Art des Gaseinflusses ist von Anfang an eingehend untersucht und weitgehend klargestellt worden. Es hat aber auch nicht an Anzeichen gefehlt, die auf eine primäre Mitwirkung des Gases bei den lichtelektrischen Vorgängen zu schließen zwang. Es sei hier nur an die starke Zunahme der lichtelektrischen Wirkung beim Durchgang von Glimmentladung durch eine K-Zelle, wenn das Metall als Kathode diente, wie schon frühzeitig von J. Elster und H. Geitel gefunden wurde, erinnert. Die beiden Forscher erkannten, daß diese vielfache Steigerung der Lichtempfindlichkeit nur dann eintrat, wenn H_2 vorhanden war. Wie in manchen ähnlichen Fällen versuchte man, diese auffallende Steigerung einer Modifikation des Metalls, und zwar in diesem Falle dem sogenannten kolloidalen K zuzuschreiben.

Da nun die Entgasung gerade der lichtelektrisch empfindlichsten

Metalle, der Alkalimetalle, die bekanntlich eine gewaltige Menge Wasserstoff aufnehmen, die lichtelektrische Wirkung so auffallend beeinflußt, lag es nahe, gerade diesem Gase den großen Einfluß auf die Lichtelektrizität zuzuschreiben. Es hat auch in neuerer Zeit nicht an Versuchen gefehlt, diese Ansicht zu stützen. Hier sind vor allem die eingehenden Versuche von E. Gehrcke und L. Janicki[13]) zu erwähnen, die durch Kathodenzerstäubung die Metalloberflächen gründlich zu reinigen suchten, um dann deren Aufladepotentiale zu bestimmen.

In einer, den übrigen Zellen ähnlichen, wurden die Aufladepotentiale von einer Reihe von Metallen sehr sorgfältig bestimmt und gefunden, daß die Aufladepotentiale für alle diese Metalle dieselben waren und mit größter Genauigkeit immer wieder erhalten werden konnten, jedoch nur dann, wenn die Reinigung der verschiedenen Metalloberflächen durch gründliche Kathodenzerstäubung in Wasserstoff vorgenommen wurde. Kathodenzerstäubung in anderen Gasen drückte nicht nur die Aufladepotentiale herunter, sondern gab auch ganz unregelmäßige, von Fall zu Fall schwankende Werte. Die Tatsache, daß für alle die verschiedenen Metalle — nämlich *Pt*, *Au*, *Zn* und *Cu* — bei der Reinigung durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff bis auf ein Zehntel Volt genau dieselben Aufladepotentiale — nämlich 2,3 Volt — erhalten wurden, drängte die beiden Forscher zu der Auffassung, daß der ganze lichtelektrische Vorgang nicht dem Metall-, sondern dem im Metall befindlichen H_2-Atom zuzuschreiben sei. Dieser Wert deckt sich genau mit dem von anderen Forschern (Klages[1]) gefundenen. Leider wurde nicht mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet. Auch A. E. Hennings und W. H. Kadesch[31]), die mit spektral zerlegtem Licht untersuchten, fanden für alle von ihnen untersuchten Metalle, nämlich *Mg*, *Al*, *Zn*, *Fe*, *Sn*, *Cu*, innerhalb der Beobachtungsfehler immer denselben Wert, so lange die Oberflächen durch Schaben von Schichten freigehalten wurden. Ihre Werte änderten sich rascher, weil bei ihrer Versuchsanordnung mit der Zeit sich Oberflächenschichten ausbilden konnten und außerdem die Metalle nicht so gründlich mit reinem Gase beladen waren, wie dies durch Kathodenzerstäubung der Fall war. Der Einfluß des absorbierten Gases trat wieder deutlich dadurch hervor, daß für alle Metalle derselbe Wert erhalten wurde.

Um recht günstige Gasbeladung zu erhalten, hat H. Eichler[32]) das zu untersuchende Blech (*Pt*) zur Scheidewand zwischen dem entgasten Raum und einer elektrolytischen Zelle gemacht. Trotz der recht anfechtbaren Reinigung der Oberfläche mit Schmirgelleinewand

ergab die Belichtung unter dauernder Gasentwicklung, wobei das *Pt*-Blech als Kathode diente, einen starken lichtelektrischen Strom, der abhängig war von der Stromstärke im Elektrolyten. Ob Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt wurde, beeinträchtigte die lichtelektrische Stromstärke nicht, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Th. Wulf und R. Nothdurft, die bei Sauerstoffbeladung eine Verminderung feststellten. M. Ernst[35]) wiederholte und erweiterte diese Versuche und zog daraus den Schluß, daß die durch auffallendes Licht freigemachten Elektronen nicht dem Metall, sondern dem vom Metall absorbierten Gasatom entstammen.

Während in den oben besprochenen Arbeiten hauptsächlich der Einfluß der Gase auf die lichtelektrische Wirkung nachzuweisen versucht wird, fehlt es anderseits aber auch nicht an Versuchen, diesen Einfluß mit bekannten Erscheinungen in Parallele zu setzen. So unternahmen F. Krüger und E. Taege[19]) den Versuch, den Einfluß von Katalysatorgiften auf die lichtelektrische Empfindlichkeit zu zeigen. Wie besonders hervorgehoben wird, soll nicht der Einfluß des umgebenden Gases, sondern der der Gasbeladung verfolgt werden. Die Versuche wurden deshalb in hoher Gasleere angestellt, nachdem das Metall längere Zeit bei atmosphärischem Druck in dem betreffenden Gase gestanden hatte. Da eine vorhergehende Entgasung des Metalls nicht vorgenommen wurde, so kann es sich bei diesen Versuchen natürlich nicht um eine reine Wirkung der verwendeten Gase handeln, sondern nur um deren Einfluß, soweit er sich durch angelagerte Oberflächenschichten und vielleicht — je nach der Art des verwendeten Gases — durch oberflächliche chemische Verbindungen bemerkbar machte. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die erhaltenen Werte nicht jederzeit reproduzierbar waren. Da aber das in *Pt* absorbierte Gas in Wasserstoff besteht, so dürfte die ursprüngliche lichtelektrische Empfindlichkeit durch die Einwirkung der anderen Gase nach dem Massenwirkungsgesetz beeinflußt werden und da das Metall längere Zeit bei Atmosphärendruck in den betreffenden Gasen gestanden hat, so trat immerhin ein deutlicher Einfluß zutage. So wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit durch die typischen Katalysatorgifte — Schwefelwasserstoff, Blausäure und Kohlenoxyd — erheblich vermindert. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß es sich hierbei größtenteils um Oberflächenbildung gehandelt hat und der dem Gasmetall eigene Effekt nur insofern beeinflußt wurde, als das einfallende Licht und die ausgelösten Elektronen durch diese Schichten in Mitleidenschaft gezogen wurden. Die nicht völlig wieder gut zu machende Herabsetzung der

lichtelektrischen Wirkung nach der Einwirkung von Schwefelwasserstoff legte den Verfassern selbst die Annahme von Oberflächenbildung nahe; sie gelangten zu der Ansicht, daß die Wirkung der in den tieferen Schichten von Anfang an enthaltenen Gase — je nach der Vorgeschichte des betreffenden Metalles — die Empfindlichkeit bedingen. Ihrer Ansicht nach müßte man durch Reinigen der Metalloberfläche durch Kathodenzerstäubung, so, wie es die Herren E. Gehrcke und Seeliger, und Gehrcke und Janicki[13]), versuchten, einen Schritt weiterkommen. Sind jedoch die Gase, wie neuere Versuche gezeigt haben, in großer Menge im Metalle gelöst und verlieren sie bei gründlicher Beseitigung, was meist nur durch bedeutende Temperaturerhöhung erreicht werden kann, ihren Einfluß auf die lichtelektrische Wirkung, so müßte offenbar eine solche Behandlung des betreffenden Metalles vorhergehen.

Sehr überzeugend suchte F. Krüger[21]) in einer weiteren Abhandlung den Parallelismus zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und dem Voltaeffekt darzulegen. Er vertrat darin den Standpunkt, daß die lichtelektrischen Erscheinungen rein chemischer Natur seien und versuchte mit den Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Lösungstension sie zu klären. Zwar lassen sich mit Hilfe der elektrolytischen Lösungstension sehr anschaulich die Voltapotentiale erklären, denn wenn man in Betracht zieht, daß an den Metallen, die eine große Lösungstension besitzen, Wasserhäute sehr zähe festhalten, so muß sich zwischen Wasserhaut und Metall die Potentialdifferenz genau so ausbilden, als wenn die Metalle in reines Wasser tauchten. Ist diese Auffassung richtig, so muß es durch Beseitigung dieser Wasserhaut gelingen, die Voltapotentialdifferenz auf einen verschwindend kleinen Betrag herunterzudrücken, was auch in der Tat H. Greinacher durch sorgfältige Reinigung und Trocknung der Metalloberflächen gelang, denn er erhielt auf diese Weise nur noch einige Tausendstel des Anfangswertes. Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch J. Brown, dem die Beseitigung des Voltapotentials durch Auskochen in Öl gelang. Gehen aber die Voltapotentiale der elektrolytischen Lösungstension parallel, und das scheint wirklich der Fall zu sein, da sie größtenteils von den Oberflächenschichten abhängig sind, so ist der Grund für die Abweichungen der verschiedenen Kontaktpotentialdifferenzreihen der einzelnen Forscher wohl der, daß die Oberflächenbedingungen nicht immer die gleichen waren.

Von verschiedenen Seiten wurde versucht, die Metalle ihrer Lichtempfindlichkeit nach zu ordnen und da diese Reihen mehr oder weniger

gut mit den Kontaktpotentialreihen übereinstimmen und da ferner durch Reinigen und Entgasen die Lichtelektrizität herabgemindert wird, so schloß F. Krüger, daß mit der Entfernung der Wasserhaut von der Oberfläche der Metalle nicht nur die Voltapotentiale, sondern weil dadurch die Wasserstoffbeladung vermindert wird, auch die Lichtempfindlichkeit verkleinert werde. Teilweise mag diese Anschauung wohl richtig sein. Die Tatsache aber, daß frisch hergestellte Oberflächen, sei es durch Destillation oder Schaben im luftleeren Raum, zunächst einen Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit geben, mag wohl dem ursprünglichen Fehlen von Gasbeladung und darauf folgenden Auftreten einer Wasserhaut, verbunden mit Wasserstoffentwicklung bei *Zn* zuzuschreiben sein, da ja *Zn* nur eine sehr geringe Gasmenge absorbiert. Ob in diesem Falle die Annahme einer Wasserhaut erforderlich ist, wurde durch die Untersuchungen von Herrn Simon an *Pt* zum mindesten zweifelhaft gemacht, denn es wurde gezeigt, daß gerade durch die Beseitigung aller Oberflächenschichten mittelst hoher Temperaturen der Elektronenstrom einen Höchstwert erreicht, daß also dieser Höchstwert dem im Metall enthaltenen Gase zukommt, mit dessen Entfernung die Empfindlichkeit abnimmt. Auch das Verhalten der Alkalimetalle in hoher Gasleere, an deren Oberfläche sich Wasserhäute wohl kaum längere Zeit hindurch halten könnten, stützt diese Annahme. Vielmehr dürfte der Anstieg, wie er an frisch hergestellten Oberflächen teilweise beobachtet wurde, davon herrühren, daß Gase — sei es von dem Innern des Metalls, sei es von den übrigen Teilen der Zelle — in die Metalloberfläche diffundierten. Die Abnahme der Empfindlichkeit bei mehrfacher Destillation oder Glühen in höchster Gasleere dürfte wohl auch kaum mit der Beseitigung der erwähnten Wasserhaut allein zu erklären sein. Das Auftreten der Ermüdungserscheinung dagegen ist wohl neben anderen Oberflächenschichten, hauptsächlich der allmählich zunehmenden Konzentration des in der Wasserhaut gelösten Metalls zuzuschreiben. Wenn daher auch von verschiedenen Seiten versucht wurde, die Metalle ihrer Lichtempfindlichkeit nach zu ordnen, so dürfte diesen Reihen keine allzu große Bedeutung beigemessen werden, so lange die Verhältnisse an und in dem betreffenden Metall nicht immer dieselben sind.

Ebenso wie die aus dem Metall austretende Elektronenmenge im allgemeinen von verschiedenen Einflüssen beherrscht wird, nämlich der Oberflächenbeschaffenheit und dem inneren Gasgehalt der Metalle, so auch die rote Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit. Auch hier wäre es verfrüht, eine bestimmte Reihenfolge aufzustellen, da die seit-

herigen Bestimmungen nicht unter den gleichen Bedingungen unternommen worden sind. Mit der verschieden starken Wasserstoffbeladung der Oberfläche suchte Herr Krüger das Wandern der roten Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle von kürzeren nach längeren Wellen je nach der geringeren oder größeren Gasbeladung zu erklären. Bei den Versuchen von R. Pohl und P. Pringsheim [2]), wonach die lichtelektrische Empfindlichkeit von verschieden konzentrierten Kaliumamalgamen mit steigendem Kaliumgehalt ansteigt und zwar so, daß eine angenäherte Parallelverschiebung der Empfindlichkeitskurven stattfindet, dürfte — worauf Herr Krüger hinweist — die mit dem Gehalt an Alkalimetall verbundene Zunahme der Gasbeladung die Ursache dieser Empfindlichkeitssteigerung bilden. Da eine Parallelverschiebung der Empfindlichkeitskurven stattfindet, so wird dadurch vor allem die rote Grenze beeinflußt. Hier handelt es sich aber nicht um eine Oberflächenschichtbildung, sondern um den im Alkalimetall gelösten Gasbetrag. Das Wandern der roten Grenze [48]), wie es durch diese beiden Ursachen hervorgerufen wird, wurde deutlich an *Pt*-Blechen von R. Suhrmann [47]) nachgewiesen. In einer großen, innen versilberten Glaskugel wurde in der Mitte ein dünner Platinstreifen angebracht, so daß er auf elektrischem Wege geglüht werden konnte. Die rote Grenze des nicht weiter vorbehandelten *Pt*-Streifens befand sich bei etwa 260 $\mu\mu$. Durch mäßiges Glühen, wodurch die an der Oberfläche befindlichen Schichten beseitigt wurden, erreichte er, daß die rote Grenze bei *Pt* über 300 $\mu\mu$ hinaus nach längeren Wellen vorrückte. Die Erklärung hierfür ist dieselbe, wie bei dem entsprechenden Auftreten des Höchstwertes des lichtelektrischen Stromes bei den Untersuchungen von M. Sende und H. Simon [46]), sowie von R. J. Piersol [28]) und L. A. Welo [36]). Denn die langsamen Elektronen, wie sie von dem Lichte geringerer Schwingungszahl ausgelöst werden, besitzen nicht die nötige Energie, um die zunächst an der Oberfläche haftende, hindernde Gasschicht zu durchschreiten. Sobald aber diese Schicht vermindert oder beseitigt wird, ist die Bahn frei und auch die Elektronen, die durch das einfallende Licht eben noch befähigt werden, das Metall zu verlassen, können nun ungehindert herauskommen. Wäre nun die lichtelektrische Wirkung eine reine Wirkung des Metalles, so müßte jetzt diese langwelligste Grenze für ein und dasselbe Metall immer dieselbe bleiben, oder noch mehr nach längeren Wellen rücken, wenn alle hindernden Schichten beseitigt und das Metall durch weiteres Glühen von allen eingeschlossenen Gasen gründlich gesäubert wird. Die Versuche zeigen aber, daß diese Höchstgrenze nicht dauernd

dieselbe bleibt, daß sie vielmehr mit zunehmender Verminderung des im Metall gelösten Gasbetrages wieder kürzeren Wellen zustrebt, was offenbar bedeutet, daß der jetzt zum Loslösen der Elektronen benötigte Energiebetrag größer sein muß, da die den Elektronenaustritt fördernde Wirkung des im Metall gelösten Gases mit dessen Wegnahme vermindert wird. Gleichzeitig findet auch eine Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit statt. Raumladung spielt hierbei keine Rolle mehr, wie Herr Simon mittels einer Kontrollfolie gezeigt hat, außerdem ist die Gasleere die denkbar beste, so daß die Raumladewirkung längst überwunden sein müßte. Die Metalle der Grenze ihrer Erregbarkeit durch Licht nach zu ordnen, dürfte also nur Sinn haben, wenn wir in der Lage wären, die Oberflächenbeschaffenheit und den inneren Gasgehalt des Metalls anzugeben. Für *Pt* und damit wohl für sämtliche Metalle gilt also, wenn auch nicht in gleichem Maße, dasselbe, wie für die Alkalimetalle, bei denen eine noch größere Verschiebung der roten Grenze unter gewissen Bedingungen ja schon längst bekannt ist.

Während die Mitwirkung der Gase an dem Zustandekommen der Lichtelektrizität der Metalle aus den meisten, in jüngster Zeit unternommenen Untersuchungen einwandfrei hervorgeht, ist die Frage, ob einem bestimmten Gase — und falls im bejahenden Fall, welchem Gase — diese Rolle zukommt, noch nicht geklärt. Aus den Untersuchungen über die Gasabsorption in den Metallen geht hervor, daß es sich in den allermeisten Fällen um Wasserstoff handelt, jedoch gibt es auch Fälle, in denen beträchtliche Mengen anderer Gase, besonders Sauerstoff, absorbiert werden. Eine Reihe von Anzeichen, vor allem die große Lichtempfindlichkeit der Alkalimetalle, die das Hundertfache ihres Volumens an Wasserstoff absorbieren, sprechen dafür, daß dem Einfluß dieses Gases die lichtelektrische Wirkung zu verdanken sei. Bei Kalium[27]) wurde gezeigt, daß durch Zulassen von Wasserstoff wenigstens die selektive Wirkung auftritt. E. Gehrcke und L. Janicki und mehrere andere Forscher zeigten, daß auch an anderen Metallen durch Glimmentladung oder Kathodenzerstäubung in Wasserstoff die lichtelektrischen Erscheinungen besonders stark und eindeutig bestimmt werden.

Bei seinen Betrachtungen über den Einfluß von Katalysatorgiften und dem Parallelismus zwischen Voltapotential und lichtelektrischem Effekt kam Herr F. Krüger zu der Ansicht, daß wohl hauptsächlich der Wasserstoff die Ursache der lichtelektrischen Empfindlichkeit bildet ohne den anderen Gasen einen Einfluß absprechen zu wollen. Nun

gibt es aber verschiedene Metalle, die besonders stark Sauerstoff absorbieren, z. B. Silber, dessen Lichtempfindlichkeit nicht gering ist. Da aber die Lichtelektrizität zum größten Teil von dem im Metall eingeschlossenen Gase abhängt, muß angenommen werden, daß sie auch von anderen Gasen als Wasserstoff beeinflußt wird, es sei denn, daß hier ein Vorgang nebenher geht ähnlich dem von E. Warburg gefundenen, daß nämlich die Metalle, deren Lösungstension schon bei kleiner Metallionenkonzentration zur Wasserstoffentwicklung nicht mehr ausreicht, doch noch unter Mithilfe des Sauerstoffs der Luft dies tun, wie z. B. *Hg*, daß nämlich *Hg* in luftfreier Lösung keine Salze bildet. bei Luftzutritt dagegen in beträchtlicher Menge. Wie später gezeigt wird, scheint auch das Auftreten eines weiteren selektiven Maximums bei *K* auf den Einfluß von Sauerstoff hinzudeuten.

Im zweiten Teile seiner Abhandlung, deren erster bereits besprochen wurde und der die Ergebnisse Piersol's bestätigte, suchte L. A. Welo[36]) auf spektralanalytischem Wege die wirksamen Gase festzustellen. Die bei den einzelnen Stufen des Glühprozesses abgegebenen Gase wurden in einem Geißlerrohr untersucht und durch späteres Zuführen der auf diese Weise bestimmten Gase die ursprüngliche, beim Herauskommen dieses Gases aus dem Metall erhaltene, lichtelektrische Wirkung wieder zu erlangen versucht. Das enge Gefäß, die ausgedehnten Kittstellen und Metallteile, sowie die großen Heizstromstärken dürften es wohl nahe legen, daß die besonders bei hohen Heizstromstärken spektroskopisch bestimmten Gase nicht ausschließlich vom Metalle stammen. Ferner dürften wohl die bei einer bestimmten Glühtemperatur aus dem Metall herauskommenden Gase nicht als die Ursache der jeweiligen Empfindlichkeit, sondern gerade die im Metalle verbliebenen angesehen werden. Diese Gründe, sowie die Tatsache, daß es in den seltensten Fällen gelingt, durch Gaszufuhr und selbst durch Glühen in diesem Gase, dem Metall die ursprüngliche, bei der Herstellung des Metalls aufgenommene Gasmenge wieder zuzuführen, erklären es, daß die beim Austreiben und Zuführen von Gas erhaltenen Kurven nicht befriedigend übereinstimmen. Kohlenoxyd wird von Herrn Welo eine besonders günstige Rolle bei dem Zustandekommen der lichtelektrischen Erscheinungen zugesprochen. Nun sind aber Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff spektroskopisch schwer zu trennen und dürften größtenteils von den Fett- und Kittstellen herrühren. Ganz im Gegensatz hierzu fand Herr Krüger[19]), daß gerade Kohlenoxyd, das zu den ausgesprochenen Katalysatorgiften gehört, die Lichtempfindlichkeit nicht nur nicht erhöht, sondern um etwa 25 Proz. erniedrigt, wie schon früher W. M. Varley gefunden hatte.

Aus den lichtelektrischen Untersuchungen der letzten Jahre, soweit dieselben an genügend weitgehend entgasten Metallen unter einwandfreien Bedingungen angestellt worden sind, geht also deutlich hervor, daß ohne die Mitwirkung des Gases in den Metallen eine Einwirkung des Lichtes, wenigstens soweit das mit Hilfe der üblichen Hilfsmittel zugängliche Gebiet, also bis zum Schumanngebiet in Frage kommt, nicht stattfindet. Die prozentuale Zunahme oder Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit zunehmender Frequenz des auslösenden Lichtes entspricht dieser Vorstellung, denn der Einfluß der Lichtelektrizität des reinen Gases muß immer größer werden, je näher die Frequenz des eingestrahlten Lichtes sich jenem Gebiet nähert, in dem seinerzeit Lenard eine Lichtempfindlichkeit der Gase feststellen konnte, eben dem Schumanngebiete.

Die selektive Lichtelektrizität.

Ist schon der normale lichtelektrische Effekt, wie aus der Mehrzahl der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Untersuchungen hervorgeht, seiner Größe nach von dem adhärierenden und dem im Metall gelösten Gase in stärkstem Maße abhängig, so dürfen wir erwarten, daß auch der sogenannte selektive lichtelektrische Effekt in nicht geringerem Grad sein Zustandekommen der Einwirkung von Gasen verdankt. Aus den Untersuchungen, besonders an *K*[5, 15]), *Zn*[16]) und *Pt*[46, 47]), geht hervor, daß die normale Lichtempfindlichkeit auf einen geringen Prozentsatz durch Entfernen der Gase herabgedrückt wird, während wieder andere Versuche zeigten, daß durch starke Gasbeladung, besonders durch Kathodenzerstäubung und Glimmentladung, die Empfindlichkeit gewaltig gesteigert werden kann. Es geht zwar damit ein Rücken der roten Grenze parallel, an dem eigentlichen Merkmal des normalen Effektes aber, daß nämlich seine Intensität mit wachsender Frequenz des auslösenden Lichtes beständig zunimmt, wird dadurch nichts geändert. Anders beim selektiven Effekt!

Bekanntlich ist bereits von Elster und Geitel, sowie von Braun bemerkt worden, daß es eine Reihe von Metallen gibt, die der Alkaligruppe, deren lichtelektrisches Verhalten von dem üblichen der meisten anderen Metalle insofern abweicht, als für ein bestimmtes Wellenlängengebiet eine auffallend große Elektronenmenge ausgesandt wird, und zwar meist gerade in dem Spektralgebiet, wo die lichtelektrische Erregbarkeit nahezu ihr Ende erreicht. R. Pohl und P. Pringsheim haben dargetan, daß dieses Maximum den normalen Effekt der be-

treffenden Metalle nicht beeinträchtigt, sondern ihm einfach übergelagert ist. Eine Steigerung oder ein Wandern dieses Maximums, ersteres durch Anwendung von Glimmentladungen, letzteres durch Einwirkung verschiedenartiger Gase, z. B. von Sauerstoff, wurde durch gesuchte Annahmen, besonders der von kolloidalen Oberflächenschichten, zu erklären versucht. Daß die Einwirkung der zugeführten Gase keine eindeutigen Schlüsse zuließ, hatte nicht allein seinen Grund darin, daß die Einwirkung der Gase auf das Metall, wenn letzteres von dem Gase nur umspült wird, nicht denselben Einfluß auf die Lichtelektrizität ausübte, als wenn das Gas auf irgendeine Weise — etwa durch Kathodenzerstäubung, Glimmentladung und dergl. — in innigere Berührung mit dem Metall gebracht wurde, sondern vor allem darin, daß das bei dem Herstellungsprozeß vom Metall aufgenommene Gas nicht genügend entfernt worden war. Bei den Untersuchungen über den Einfluß der Entgasung des Metalles auf die lichtelektrische Wirkung des Kaliums[5, 15]), trat dann auch sehr deutlich eine starke Abnahme und zuletzt völliges Verschwinden auch des selektiven Maximums zu tage. Die Versuche waren an Zellen aus Glas angestellt und umfaßten daher das ultraviolette Gebiet nur bis 365 $\mu\mu$, so daß es nicht sicher war, ob nicht nur eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellenlängen stattfand. Auch stützten sich die Versuche auf Angaben der Energieverhältnisse der in Betracht kommenden Quecksilberlinien auf früher an anderen Lampen ausgeführte Energiemessungen von Herrn Hallwachs. Die nachträgliche Energieauswertung der verwendeten Lampe durch Herrn Suhrmann läßt das Zurückweichen des selektiven Maximums noch deutlicher hervortreten. R. A. Millikan und W. H. Souder[25])*) fanden ebenfalls das selektive Maximum vom Gase abhängig. Ihre Versuchsanordnung war die von ihnen oft benutzte. Die Alkalimetalle wurden im luftleeren Raum geschabt und unmittelbar danach gemessen. Früher schon wurde gefunden, daß frisch geschabte Oberflächen von *Na* sehr große Empfindlichkeit besaßen. Eingehende Untersuchungen hierüber haben jedoch ergeben, daß nach recht vielen Schabungen die Oberfläche zunächst vollständig unempfindlich war. Die verloren gegangene Empfindlichkeit erschien aber in spätestens 2 Minuten wieder, um in 15—20 Minuten rasch zu einem hohen Wert anzuwachsen. Den Grund hierfür sieht Millikan darin, daß zunächst das frisch geschabte Metall

*) Herr Millikan schreibt sich hier die Priorität zu. Die Daten der Veröffentlichungen von Wiedmann[5, 15]) widerlegen am besten diese Behauptung.

nicht genügend elektropositiv war, um für lange Wellenlängen empfindlich zu sein, dies aber wurde, wenn von den Glaswänden aktives Gas auf die Metalloberfläche gelangte und dort eine neue Substanz bildete. Für genügend kurzwelliges Licht dagegen fand er keinen Einfluß des Gases. Er hielt es daher für fraglich, ob die Anwesenheit von Gasen eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Lichtelektrizität überhaupt wäre, wie von Wiedmann und Hallwachs[5]) angenommen wird. Millikan ist der Meinung, daß die Versuche Wiedmanns — die an Zellen aus Glas angestellt waren — mit genügend kurzwelligem Lichte ausgeführt ebenfalls ergeben haben würden, daß ein Einfluß des Gases nur im langwelligen Gebiet stattfindet. Wie neuere Versuche an Zellen mit Quarzfenstern jedoch ergeben haben, ist diese Ansicht nicht richtig, so weit es sich um das Gebiet handelt, das offenbar Millikan im Auge hatte, nämlich das ultraviolette Gebiet, das mit der Quarzquecksilberlampe zugänglich ist. Die Versuche wurden an einer Zelle mit einem Ansatzrohr, in das ein langer Stopfen aus Quarzglas äußerst sorgfältig eingeschliffen war, angestellt. Zunächst wurde durch mehrfache Destillation gereinigtes Kalium in diese Zelle gebracht und dessen Empfindlichkeit bestimmt; das Metall war wenig empfindlich und besaß keine Andeutung eines selektiven Maximums bei λ 436 $\mu\mu$. Während aber die Empfindlichkeit im selektiven Gebiet weit unter den hundertsten Teil gesunken war, betrug die Empfindlichkeitsabnahme im äußersten Ultraviolett bedeutend weniger gegenüber einer hochempfindlichen Zelle. Durch Erwärmen des K und Herumspülen an den Zellenwänden, die des eingeschliffenen Quarzstopfens wegen nicht genügend stark erwärmt und von anhaftenden Gasschichten gesäubert werden konnten, konnte dem Metall etwas Gas zugeführt werden. Die Empfindlichkeit stieg auch sofort an, und zwar im langwelligen Gebiet ganz beträchtlich, bei 254 $\mu\mu$ eben bemerkbar. Aber schon nach einigen Stunden ging diese Empfindlichkeitssteigerung, die hauptsächlich für λ 365 $\mu\mu$ große Werte erreichte, langsam wieder zurück, was offenbar seinen Grund darin haben dürfte, daß das wenige Gas, das sich hauptsächlich an der Oberfläche befand, allmählich auf die inneren, gasärmeren Schichten sich verteilte. Weitere Gaszufuhr brachte eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung hervor, jedoch wieder nicht im ganzen untersuchten Spektralbereich dieselbe, sondern bei λ 254 $\mu\mu$ etwa um das Dreifache, 313 $\mu\mu$ mehr als das Zehnfache, 365 $\mu\mu$ weit über das Fünfzigfache, während für 436 $\mu\mu$ nur wieder um etwa das Drei- bis Vierfache. Erst das Hinzulassen von H_2 von 1—2 mm Druck und darüber brachte eine ebenso große

Steigerung für 436 $\mu\mu$ wie für 365 $\mu\mu$ zustande. Auf das Auftreten des Maximums bei 365 $\mu\mu$ ist später noch zurückzukommen.

Diese Versuche rechtfertigen Millikans Ansicht, daß nur der langwellige Teil der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch Gase beeinflußt werde, also nicht. Der Grund zu dieser Unstimmigkeit ist sicherlich darin zu suchen, daß es sich bei den Untersuchungen an *K* um weitgehend entgastes Metall handelte, während die Versuche Millikans an *Li*-, *Na*- und *K*-Oberflächen angestellt wurden, die zwar durch sehr häufiges Schaben von allen Oberflächenschichten frei, deren Gehalt an im Metalle selbst gelösten Gasen jedoch unberührt geblieben war. Daß dieser Gasgehalt bei den Alkalimetallen sehr beträchtlich ist, wurde schon früher erwähnt.

Auch die Versuche von R. Suhrmann[47]) an *Pt*, über die bereits Herr Hallwachs[43]) berichtete, und die inzwischen von R. Suhrmann veröffentlicht worden sind, widerlegen Millikans Ansicht. R. Suhrmann fand, wie schon früher erwähnt, eine starke Beeinflussung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des *Pt* durch die Gasbeladung. Entfernen des Gases bewirkte aber nicht eine gleichmäßige Empfindlichkeitsabnahme, vielmehr war die Abnahme gegen Rot beträchtlicher als am violetten Ende, denn er erhielt für λ 265 $\mu\mu$ eine Abnahme bis auf etwa 2 Proz., für λ 217 $\mu\mu$ dagegen nur eine solche auf etwa 12 Proz. der ursprünglichen Empfindlichkeit. Auch hierin ist — was von R. A. Millikan und W. H. Souder unberücksichtigt blieb, der innere Gasgehalt des Metalls stark beteiligt.

Aus diesen Versuchen ist also vor allem deutlich zu entnehmen. daß besonders die rote Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle stark vom Gasgehalt abhängt und daß vor allem der selektive Effekt dadurch in Mitleidenschaft gezogen wird. Daß aber der Einfluß der Gase noch weiter reicht, mindestens bis ans Schumanngebiet, ist ebenfalls sicher. Ob auch im Schumanngebiet oder gar noch weiter ein Einfluß der Gasbeladung stattfindet, kann vorerst nicht festgestellt werden, vielleicht liegt der Schlüssel zu dieser ganzen Frage eben in diesem Gebiete.

R. A. Millikan und H. W. Souder heben außerdem noch besonders hervor, daß allmählich das Maximum durch zunehmende Gasbeladung der Oberfläche auftrat, trotzdem das Licht senkrecht auf die Oberfläche fiel. Darnach wäre das Auftreten des selektiven Maximums also nicht vom Einfallswinkel abhängig. Dieser Befund stimmt vollständig überein mit den Ergebnissen, die an verschiedenen *K*-Zellen hier erhalten wurden. Auch da ist das Auftreten des selektiven Maxi-

mums, wie durch wiederholte Versuche an einer Reihe von Zellen und zuletzt unter gleichzeitiger Auswertung der einfallenden Energiemenge festgestellt wurde, durchaus nicht an den Einfallswinkel gebunden. *K*-Zellen, die nur den normalen Effekt zeigen, tun dies bei jedem beliebigen Einfallswinkel und umgekehrt bewahren selektiv empfindliche Zellen auch bei senkrechtem Einfall des Lichtes ihre Selektivität. Darüber, ob auch der Polarisationszustand ohne Einfluß ist, wie Herr Millikan vermutet, liegen keine Untersuchungen vor; jedenfalls aber ist bei gasbeladenen Metalloberflächen von den Herren Pohl und Pringsheim nicht nur eine Abhängigkeit des Einfallswinkels, sondern auch des Polarisationszustandes festgestellt worden. Daß aber das Auftreten des selektiven Maximums ausschließlich vom Gasgehalt beeinflußt wird, geht aus den besprochenen Versuchen deutlich hervor, ebenso aus Versuchen von R. Pohl[14]) an Barium. Herr Pohl stellt ein ausgesprochenes, selektives Maximum für *Ba* fest, dessen Lage allerdings nicht ganz eindeutig angegeben werden konnte, sich jedoch bei etwa λ 380 $\mu\mu$ befand. Damit ist nachgewiesen, daß *Ba* tatsächlich ebenfalls unter die Metalle mit selektivem Effekt zu zählen ist, was bekanntlich schon frühere Versuche der Herren Pohl und Pringsheim ergaben, darauffolgende aber wieder zweifelhaft erscheinen ließen.

Die Versuche waren das eine Mal an Bariumspiegeln, die durch Destillation erhalten wurden, das andere Mal an Bruchflächen des Metalls angestellt. Auch an *Ca*, sowie früher an *Mg* und *Al*, wurden ähnliche Maxima festgestellt, von denen es zweifelhaft war, ob sie als selektive angesehen werden sollten. Sicherlich spielt hier die jeweilige Gasbeladung der Metalloberfläche die entscheidende Rolle und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei entsprechend günstiger Gasbeladung bei noch weiteren Metallen selektive Maxima aufgefunden werden können, falls die Erregbarkeit noch genügend weit in das zugängliche ultraviolette Spektralgebiet fällt.

Diese Anschauung wird gestützt durch Versuche von Fr. Groß[44]) an Spiegeln aus *Au* und *Cu*, die durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff von 0,5 mm Druck erhalten waren. Durch eingehende Untersuchungen mit polarisiertem Lichte stellte Fr. Groß die Bedingungen für ein Resonanzmaximum fest, dessen Lage allerdings noch nicht angegeben werden konnte. Für *Ag* und *Pt* ließen sich diese Bedingungen nicht mit Sicherheit erhalten. Wie bei den Untersuchungen anderer Forscher, vor allem S. Werners, waren die erhaltenen Ergebnisse stark abhängig von dem Einfluß der Gase und der Stromstärke bei der Kathodenzerstäubung. Luftzutritt verminderte die Empfindlichkeit beträchtlich.

Einen Unterschied zwischen selektivem und normalem Effekt will Millikan nicht anerkennen, da je nach der Anwesenheit von Gasen der eine Effekt in den anderen übergeht. Die einzige Bedingung für das Auftreten der reichlichen Elektronenemission beim sogenannten selektiven Effekt ist das Zusammenfallen einer aufgezwungenen Frequenz mit der natürlichen. A. L. Hughes unterstützt diese Ansicht durch seine Untersuchung über die Elektronenemission einer *K*-*Na*-Legierung unter verschiedenen Winkeln; dazu benutzte er drei verschiedene Auffangeelektroden und durch Filter ausgeblendetes Licht in dem Gebiet des selektiven Maximums. Er fand eine größere selektive als normale Emission.

Über die Beteiligung der verschiedenen Gase bei dem Zustandekommen des selektiven Maximums läßt sich ein endgültiges Urteil noch nicht fällen, immerhin ist beim selektiven Effekt die Frage besser geklärt, als beim normalen. Zweifellos weisen alle Versuche, durch die eine Verschiebung der roten Grenze nach längeren Wellenlängen, oder eine Empfindlichkeitssteigerung nachgewiesen wurden, auf den Wasserstoff hin. Da nun aber das selektive Maximum eines Metalls gerade in der Nähe der roten Empfindlichkeitsgrenze liegt, so ist daraus zu schließen, daß gerade an diesem Maximum der Wasserstoff hauptsächlich beteiligt ist. Die Versuche an *K*-Zellen haben nun in der Tat ergeben, daß die Gase, wie Stickstoff, Argon, Sauerstoff keinen Einfluß auf dies Maximum haben, während Wasserstoff dasselbe hervorzurufen imstande war, wenn das *K* zuvor nur normale Empfindlichkeit zeigte. Allerdings hatte feuchter Stickstoff dieselbe Wirkung; überhaupt scheint eine Spur Feuchtigkeit zur Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit und rascheren Wirkung der Gase wesentlich beizutragen, während ganz reine und trockene Gase nur sehr langsam einwirken. Erwärmen des Metalls oder die Anwendung von Glimmentladung wirkt ebenfalls fördernd. Dies alles hatte zur Folge, daß an dem entgasten *K*, das zunächst keine Selektivität mehr besaß, dieselbe wieder genau an der Stelle, an der sie die verschiedenen Beobachter fanden, nämlich bei 436 $\mu\mu$, zum Vorschein kam[15]. Die Einwirkung von Sauerstoff dagegen hatte keinen Einfluß, wenigstens bei den Zellen aus Glas. R. Pohl und P. Pringsheim hatten aber gefunden, daß durch den Sauerstoff dieses selektive Maximum nach kürzeren Wellen — etwa 405 $\mu\mu$ — verschoben wurde. Die Wiederholung der Versuche mit *K*-Zellen, die mit einem Quarzglasstopfen versehen waren, hat nun auch diese Unstimmigkeit beseitigt. *K*, das zunächst durch Entgasung sehr unempfindlich gemacht wurde und vor

allem keine selektive Wirkung zeigte, erlangte beim Hinzulassen von Sauerstoff ein beträchtliches Maximum, aber bei λ 313 μμ — und zwar war dieses Maximum ziemlich scharf. Durch Erwärmen des Metalls in bester Gasleere gelang es, dieses Maximum allmählich wieder fast ganz zum Verschwinden zu bringen, was beim Maximum bei λ 436 μμ auf diese Weise nicht gelingt. Eine allgemeine Empfindlichkeitssteigerung blieb jedoch erhalten, die vielleicht davon herrührte, daß der Sauerstoff nicht ganz rein und trocken war, denn er wurde auf elektrolytischem Wege gewonnen. Durch die Einwirkung von Wasserstoff auf diese *K*-Oberfläche trat nun das an *K* bekannte Maximum nicht bei 436 μμ, sondern bei 366 μμ auf. Es ist also höchst wahrscheinlich, daß dieses Maximum dasselbe ist, das die Herren Pohl und Pringsheim der Einwirkung von Sauerstoff zuschrieben, das aber keinem von beiden Gasen allein zukommt. Bei den Versuchen von R. Pohl und P. Pringsheim war das Metall nicht von dem okkludierten Gase, dem Wasserstoff, gereinigt worden, die Wirkung des Sauerstoffs konnte also nicht voll zur Geltung kommen. Auffallend war die geringe Empfindlichkeitssteigerung für λ 436 μμ, die sich aber sofort wieder zum Maximum auswuchs, sobald in Wasserstoff eine schwache Glimmentladung geschickt wurde, wobei das *K* Kathode war. Diese Versuche wurden an zwei Zellen angestellt, jedesmal mit demselben Ergebnis, nur die Größe der Maxima schwankte stark mit der Gasbeladung. Damit sind nun an *K* zwei Maxima nachgewiesen, von denen das bei 436 μμ der Einwirkung des Wasserstoffes, das bei 313 μμ der des Sauerstoffes zugeschrieben werden muß.

Auffallend ist dieses Ergebnis keineswegs, denn die Untersuchungen von R. Pohl und P. Pringsheim hatten bereits einen Einfluß des Sauerstoffes auf das Maximum des *K* ergeben. Ferner erklärt sich auf diese Weise ungezwungen das von R. Pohl und P. Pringsheim ursprünglich an Bruchflächen von Bariumamalgam gefundene Maximum bei λ 280 μμ, das später durch Herrn Pohl[14]) zurückgenommen und durch ein anderes bei λ 380 μμ, das an Bariumspiegel, die durch Destillation erhalten waren, ersetzt wurde. An *Na* fanden O. Richardson und K. T. Compton neben dem von R. Pohl und P. Pringsheim angegebenen Maximum bei etwa 360 μμ noch ein zweites bei 227 μμ. Ob dieses zweite Maximum echt ist, oder infolge der starken Absorption der verwendeten Quarzplatte in diesem Gebiet, worauf Herr Hallwachs (S. 513) hinweist, vorgetäuscht wird, bleibt fraglich. Für *Cs* findet man ebenfalls zwei Maxima angegeben, das eine von Braun bei λ 510 μμ, das andere von O. Richardson und K. T. Compton bei

λ 250 $\mu\mu$. Fr. Groß[44]) will aus den Angaben und Kurven letzterer Forscher für *Cs* noch ein drittes Maximum bei λ 390 $\mu\mu$ herauslesen. R. Pohl und P. Pringsheim haben sich dagegen vergeblich bemüht, auch bei *Cs* ein Maximum zu finden.

Es ist also nicht nur wahrscheinlich, daß außer den bekannten Metallen auch noch eine Reihe anderer selektive Maxima besitzen, wenn die Gasbeladung entsprechend günstig getroffen wird, sondern aus den Versuchen geht auch deutlich hervor, daß ein und dasselbe Metall mehrere Maxima besitzen kann, wenn das einwirkende Gas geändert wird.

Die Lage dieser Maxima zu berechnen gelingt mit den verschiedentlich aufgestellten Formeln nicht genau. Fr. Groß[45]) findet jedoch, indem er in die Lindemannsche Formel $\lambda_{\text{max.}} = 65{,}8 \cdot \sqrt{\frac{a}{n}}$, wo a das Atomvolumen und n die Wertigkeit des Metalles bedeutet, für n der Reihe nach die Zahlen von 1 an einsetzt, die Maxima ziemlich gut wiedergegeben. Jedoch kann in diesem Falle n nicht mehr die Wertigkeit bedeuten. Ob hinter dieser Übereinstimmung mehr als ein Zufall steckt, vermag vorerst nicht entschieden zu werden.

Unsere Kenntnisse über die Grundvorgänge bei den lichtelektrischen Erscheinungen haben sich seit dem Erscheinen des umfassenden Werkes von Herrn Hallwachs nicht wesentlich erweitert. Nur die Ansicht über den Einfluß der Gase auf das Zustandekommen der Lichtelektrizität, die damals sich nur auf einige wenige Versuche stützen konnte, ist inzwischen zur Sicherheit geworden.

Leider sind die optischen Verhältnisse der Metalle hauptsächlich im Gebiet des selektiven Maximums noch recht wenig bekannt. M. K. Frehafer[40]) hat einen dankenswerten Versuch unternommen, hierin Klarheit zu schaffen. Das Alkalimetall wurde auf eine Quarzplatte gegossen und dann die Konstanten auch im Ultraviolett bestimmt. Die Genauigkeit ist aber nicht sehr groß. Interessant ist das Reflexionsvermögen von *Na*, das ein Minimum in der Gegend des selektiven Maximums besitzt; der Einfallswinkel war klein. Die für *K* erhaltene Kurve zeigt eine rasche Abnahme des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge von unterhalb 436 $\mu\mu$. Der Abfall vermindert sich jedoch bei 313 $\mu\mu$. Genau an dieser Stelle aber wurde, wie oben dargelegt, ein zweites Maximum für *K* gefunden, wenn das entgaste Metall mit Sauerstoff in Berührung gebracht wurde.

M. K. Frehafer ist erstaunt, bei dem *K* bei 436 $\mu\mu$, dem Maximum des selektiven Effektes, keine Unregelmäßigkeit in der Reflexions-

kurve zu finden. Da das Metall aber vorher recht beträchtlich gereinigt und vom Gase befreit worden war, so dürfte das selektive Maximum bereits bei 436 $\mu\mu$ recht bedeutend an Größe verloren haben und da offenbar die optischen Konstanten ebenfalls vom Gasgehalt des Metalls abhängen, wie v. Wartenberg an *Pt* gezeigt hat, so ist an dieser Stelle auch keine Abweichung zu erwarten. Es ist also erforderlich, daß mit den Bestimmungen der optischen Konstanten gleichzeitig eine solche der Lichtelektrizität verbunden wird.

Zum Schluß sei noch ein Versuch erwähnt, in dem P. S. Epstein[22, 23]) es unternommen hat, die Quantenbeziehungen auf den lichtelektrischen Effekt anzuwenden. Herr Epstein erweiterte die Anschauungen von N. Bohr und Sommerfeld von geschlossenen Atombahnen auf hyperbolische für wasserstoffähnliche Atome. Damit das Elektron von einer geschlossenen Bahn auf eine Hyperbelbahn übergeht, muß ihm Energie zugeführt werden, was durch Bestrahlung geschehen kann. Auf dieser Bahn gelangt das Elektron ins Unendliche. Da also das Licht nur eine sekundäre auslösende Wirkung hat, so ist die Geschwindigkeit der Elektronen nicht von der Frequenz des einfallenden Lichtes abhängig, es müßten daher nur bestimmte diskrete Geschwindigkeiten auftreten. Herr Epstein berechnete für die in Betracht kommenden Werte der Quantenzahlen n und n' die Geschwindigkeiten in Volt und erhielt für:

$n =$	3	1	2	1	3	2
$n' =$	— 1	0	0	1	0	1
	15,55	9,20	2,80	1,52	1,05	0,76 Volt.

Diese Geschwindigkeiten können jedoch nur erhalten werden, wenn das eingestrahlte Licht mindestens eine solche Frequenz besitzt, um das Elektron aus der entferntesten geschlossenen Bahn auf die Hyperbelbahnen überzuführen. In dieser Lage dürften sich aber nur wenige Elektronen befinden, so daß für diese Grenzfrequenz des einfallenden Lichtes die lichtelektrische Auslösung einen nur geringen Betrag erreicht. Wird die Frequenz des einfallenden Lichtes schrittweise vergrößert, so nimmt die Intensität des lichtelektrischen Stromes jedesmal dann zu, wenn die Frequenz des Lichtes ausreicht, um von einem weiter innen gelegenen Ringe ein Elektron auf die Hyperbelbahn überzuführen. Erreicht die Frequenz einen Wert, der gerade dem einer Serienlinie des Wasserstoffes (die Betrachtung gilt nur für das Wasserstoffatom) entspricht, so werden dadurch weitere Elektronen auf entferntere Ringe befördert und so zur lichtelektrischen Auslösung „prädisponiert". Auf diese Weise wäre auch eine Erklärung für die

selektive Wirkung gefunden, wenn wir die Bedingung fallen ließen, daß letztere Wirkung vom Polarisationszustand des einfallenden Lichtes abhängig sei, was ja, wie im Vorhergehenden erwähnt, von verschiedenen Seiten angezweifelt wurde. Diese Betrachtungen P. S. Epsteins gelten nur für Wasserstoffatome, und zwar nur für freie. Für solche werden die Atome des okkludierten Wasserstoffes angesehen. Verschiedene Erscheinungen jedoch, wie die Lage und Verschiebung der langwelligen Grenze der Metalle, ferner die Veränderung der Stärke des lichtelektrischen Stromes mit der Gasbeladung, Zunahme der Geschwindigkeit der Elektronen mit zunehmender Frequenz des auslösenden Lichtes, lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß die Atome nicht als frei anzusehen sind, sondern daß Kräfte zwischen den Atomen der Metalle und denen der Gase vorhanden sind, durch welche die Elektronen eventuell noch zahlreicher „prädisponiert" werden, als dies durch die Absorption von Licht allein geschieht.

Von den von Herrn Epstein errechneten Geschwindigkeiten kommen nur die von 2,30 Volt für die Wellenlängen von 535 $\mu\mu$ abwärts in Frage, soweit das Ultraviolett der Quarzlampe reicht. Dieser Wert wurde aber von Gehrcke und Janicki an *Pt*, *Au*, *Zn*, *Cu* — die in Wasserstoff durch Kathodenzerstäubung gereinigt wurden, erhalten. Ob auch die nächsthöhere Geschwindigkeit von 9,20 Volt oder gar 15,55 Volt vorkommt, müssen Untersuchungen im Schumann- bzw. Lyman-Gebiete ergeben.

Dresden, im April 1922. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Literatur.

1. W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie, Bd. III. Akad. Verl.-Ges. 1916.
2. R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914.
3. K. Fredenhagen, Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Metalloberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase. Phys. Zeitschr. **15**, 65—68, 1914.
4. H. Küstner, Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Zinkoberflächen bei völligem Ausschluß recktionsfähiger Gase. Phys. Zeitschr. **15**, 68—75, 1914.
5. G. Wiedmann und W. Hallwachs, Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gas, insbesondere den Grund der starken Lichtelektrizität des Kaliums. Verh. D. Phys. Ges. **17**, 107, 1914.
6. K. Fredenhagen, Thermische Elektronenemission und lichtelektrischer Effekt des Kaliums. Verh. D. Phys. Ges. **17**, 201, 1914.

7. R. Pohl und P. Pringsheim, Der Einfluß okkludierter Gase auf den selektiven Photoeffekt. Verh. D. Phys. Ges. **17**, 336, 1914.
8. F. Stumpf, Die Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch Wasserstoffbeladung bei Palladium. Verh. D. Phys. Ges. **17**, 989, 1914.
9. A. Sieverts, Über Lösungen von Gasen in Metallen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 707, 1910.
10. H. E. Ives, The illumination-current relationship in potassium photoelectric cells. Astrophys. Journ. **39**, 428, 1914.
11. —, Additional Data on the Illumination-Photo-electric Current Relationship. Phys. Rev. (2) **3**, 396, 1914.
12. W. H. Kadesch, The energy of photo-electrons from sodium and potassium as a function of the frequency of the incident light. Phys. Rev. (2) **3**, 367—374, 1914.
13. E. Gehrcke und L. Janicki, Die Abhängigkeit des photoelektrischen Aufladepotentials vom Material. Ann. d. Phys. (4) **47**, 679—693, 1915.
14. R. Pohl, Über den selektiven Photoeffekt des Bariums. Elster-Geitel-Festschrift, S. 192—195, 1915.
15. G. Wiedmann, Über die selektive und normale Lichtelektrizität des Kaliums. Verh. D. Phys. Ges. **17**, 343—349, 1915.
16. H. Küstner, Die Rolle von Gasen bei dem lichtelektrischen Verhalten des Zinks. Ann. d. Phys. (4) **46**, 893—930, 1915.
17. E. Wertheimer, Untersuchung des lichtelektrischen Effekts der Metalle bei Anwendung von Glimmentladungen. Verh. D. Phys. Ges. **15**, 289—305, 1915.
18. W. Hallwachs, Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden. Phys. Zeitschr. **16**, 93—96, 1915.
19. F. Krüger u. E. Taege, Über den Einfluß von Katalysatorgiften auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins. Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 562—569, 1915.
20. E. O. Hulburt, A sensitive photo-electric cell. Astrophys. Journ. **41**, 400—401, 1915.
21. F. Krüger, Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt. 22. Hauptvers. Deutsche Bunsen-Ges. Berlin, 1915. Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 365—377, 1916.
22. P. S. Epstein, Über den lichtelektrischen Effekt und die β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **17**, 313—316, 1916.
23. —, Versuch einer Anwendung der Quantenlehre auf die Theorie des lichtelektrischen Effektes und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Ann. d. Phys. (4) **50**, 815—840, 1916.
24. A. L. Hughes, On the Velocities of the Electrons emitted in the normal and selective photoelectric effects. Phil Mag. (6) **31**, 100—107, 1916.
25. R. A. Millikan and W. H. Souder, Experimental evidence for the essential identity of the selective and normal photoelectric effects. Proc. Nat. Acad. **2**, 19—24, 1916.
26. W. Gardner, The photoelectric current as a function of the angle of emission and the thickness of the emitting film. Phys. Rev. (2) **8**, 70—78, 1916.

27. G. Wiedmann, Der Einfluß verschiedener Gase auf die Lichtelektrizität des Kaliums. Verh. D. Phys. Ges. **18**, 333—338, 1916.
28. R. J. Piersol, The influence of occluded gases on the photoelectric effect. Phys. Rev. (2) **8**, 238—247, 1916.
29. I. Robinson, The photoelectric effekt of Thin Films of Platinum. Phil. Mag. (6) **32**, 421—425, 1916.
30. W. H. Souder, The normal photoelectric effect of lithium, sodium and potassium as a function of wave-length and incident energy. Phys Rev. (2) **8**, 310—319, 1916.
31. A. E. Hennings and W. H. Kadesch, The Relations of the Photo-Potentials Assumed by Different Metals, when stimulated by Light of a Given Frequency. Phys. Rev. (2) **7**, 147—148, 1916, **8**, 209—220, 1916.
32. H. Eichler, Der Einfluß der Gase auf den lichtelektrischen Effekt. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**, 10—32, 60—68, 1916.
33. W. Wilson, The Complete Photo-electric Emission from the Alloy of Sodium and Potassium. Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 359—372, 1917.
34. A. L. Hughes, The emission of electrons in the selective and normal photoelectric effects. Phys. Rev. (2) **10**, 490—494, 1917.
35. M Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 35—48, 68—79, 1917.
36. L. A. Welo, On the Variations of the Photoelectric Current due to Heating and the Occlusion and Emission of gases. Phys. Rev. (2) **12**, 251, 1918.
37. A. Becker, Vergleich der lichtelektrischen und thermischen Elektronenemission. Ann. d. Phys. **60**, 30—54, 1919.
38. O. Stuhlmann jr., On the Photoelectric Long Wave-Length Limit of Platinum and Silver. Phys. Rev. (2) **15**, 549—550, 1920.
39. E. Fr. Seiler, Color Sensitivness of Photoelectric Cells. Phys. Rev. (2) **15**, 550, 1920.
40. M. K. Frehafer, Reflection and Transmission of Ultra-Violet Light by Sodium and Potassium. Phys. Rev. (2) **15**, 110—125, 1920.
41. J. Elster u. H. Geitel, Über eine scheinbare photoelektrische Nachwirkung am Kalium und über den Einfluß der Entgasung auf den Photoeffekt an Metallen. Phys. Zeitschr. **21**, 361—367, 1920.
42. F. W. Case, „Thalofide Cell", a new Photoelectric Substance. Phys. Rev. (2) **15**, 289—292, 1920.
43. W. Hallwachs, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts. Phys. Zeitschr. **21**, 561—566, 1920.
44. Fr. Groß, Über den selektiven Photoeffekt an Metallschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. Zeitschr. f. Physik **6**, 376—399, 1921.
45. —, Über die Berechnung der Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffektes. Zeitschr. f. Phys. **7**, 316—322, 1921.
46. M. Sende und H. Simon, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts. Ann. d. Phys. (4), **65**, 697—719, 1921.

47. R. Suhrmann, Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt. Ann. d. Phys. **4**, 67, 43—68, 1922.
48. O. Koppius, A comparison of the thermionic and photoelectric work function for platinum. Phys. Rev. (2) **18**, 443, 1921.

(Eingegangen 25. Juli 1922.)

Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten.

Von **W. Esmarch**.

(Mit 4 Figuren.)

Die Frage über die Elektrizitätsleitung in Metallaggregaten hat in letzter Zeit Anlaß zu Erörterungen gegeben zwischen Herrn C. Benedicks[1]) einerseits und den Herren W. Guertler[2]) und K. Lichtenecker[3]) anderseits. Es hat Herr Benedicks eine interessante Methode angegeben, um metallische Aggregate in bezug auf Leitfähigkeit künstlich nachzuahmen und das Verhalten dieser Modelle mit den bekannten Eigenschaften wirklicher Metallaggregate zu vergleichen. Die Resultate der Messungen von Herrn Benedicks und gewisse Folgerungen, die er daraus gezogen hat, haben aber Widerspruch und Bedenken von seiten der Herren Guertler und Lichtenecker hervorgerufen. Während Benedicks aus seinen Messungen den Schluß ziehen zu müssen glaubte, daß die Leitfähigkeit von der Volumkonzentration dann und nur dann linear abhängt (ein Verhalten, das die wirklichen Metallaggregate nach den Messungen von Mathiesen manchmal mit großer Annäherung zeigen), wenn der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganzes bildet, glaubt Herr Guertler, daß das Gesetz des linearen Verlaufes der Leitfähigkeit nur bei wenig verschiedener Leitfähigkeit der beiden Komponenten hinreichend genau zutreffen könne (wobei dann auch der Widerstand eine annähernd lineare Funktion der Volumkonzentration wird), sowie dann, wenn einer der beiden Bestandteile in Richtung der Stromlinien mehr

1) C. Benedicks, dieses Jahrbuch **13**, 351, 1916; **14**, 470, 1917. Zitiert als „I" und „II". Ferner ib. **17**, 292, 1921.

2) W. Guertler, ib. **5**, 17, 1908; **17**, 276 u. 298, 1921.

3) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909; dieses Jahrbuch **14**, 466, 1917.

gestreckt ist, als senkrecht dazu. Die theoretischen Betrachtungen, durch welche der eine wie der andere der genannten Forscher ihre Ansichten plausibel zu machen suchten, sind freilich nicht in allen Punkten einwandsfrei. Doch glaube ich, daß theoretische Betrachtungen zunächst, angesichts der komplizierten Struktur der wirklichen Metallaggregate, überhaupt wenig ins Gewicht fallen dürften, und daß man sich daher hier ausschließlich an die Messungen halten müsse. Die einzigen hier in Betracht kommenden Messungen — die von Herrn Benedicks — sind aber zur deutlichen Entscheidung der aufgeworfenen Streitfragen nicht umfassend genug. Ich leistete daher gern dem Ersuchen von Herrn Benedicks Folge, diese Messungen gelegentlich meines Aufenthaltes in Stockholm am hiesigen Metallographischen Institut in erweitertem Umfang und mit möglichster Sorgfalt wieder aufzunehmen, um zu einer klaren Einsicht in dieser Frage zu gelangen. Dabei hatte ich mich der Unterstützung aller Hilfsmittel des Institutes in weitestem Sinne zu erfreuen, wofür ich dem Vorsteher desselben, Professor C. Benedicks, auch hier meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Die Methode.

Bei allen Bestimmungen, mit Ausnahme einer einzigen, wurde die von Benedicks vorgeschlagene Methode benutzt, deren Grundsatz es ist, die verschiedene Leitfähigkeit der aus einem Material bestehenden Teile durch verschiedene Dicke zu erzielen[1]). Sind die Platten nicht zu dick, so wird man die effektive Leitfähigkeit in jedem Teil der Dicke proportional setzen dürfen. Diese Grundvoraussetzung der Methode sah ich mich indessen veranlaßt durch eine besondere Untersuchung zu prüfen (darüber näher unter 7).

Als Material wurde hauptsächlich Quecksilber benutzt, da man damit am sichersten Platten von gleichmäßiger Dicke und Homogenität herstellen kann. Daneben sind auch einige Messungen an festen Metallplatten ausgeführt.

Apparatur und Fehlerquellen.

1. Der Apparat ist im wesentlichen der schon von Benedicks[2]) benutzte, nur die Strom- und Potentialzuleitungen sind abgeändert, da

1) C. Benedicks, I, S. 374.

2) C. Benedicks, I, S. 375. Es lag ursprünglich die Absicht vor, einen ganz neuen Apparat zu bauen. Nachdem aber im alten Apparat von Benedicks einige Teile durch neue ersetzt waren, die Oberfläche der

diese in dem früheren Apparat nicht ganz einwandfrei waren. Die Stromzuleitung erfolgte (Fig. 1) durch zwei dicke, stark vernickelte Kupferplatten (*e*, *e*), denen dicke Quecksilberplatten vorgelagert sind. Die Potentialabnahme geschah durch die zwei emaillierten Nickeldrähte *P*, *P'*, deren blanke Stirnfläche sich hart an den Enden der zu messenden Quecksilberplatte befanden. In der Thomsonbrücke, mittelst welcher der Widerstand der ganzen Anordnung gemessen wurde, war ein Umschalter vorgesehen, durch welchen die Brücke jederzeit sofort in eine einfache Wheatstonebrücke umgewandelt werden und die Summe der Widerstände der beiden Potentialzuleitungen (die in der Hauptsache aus den Übergangswiderständen an den Stirnflächen

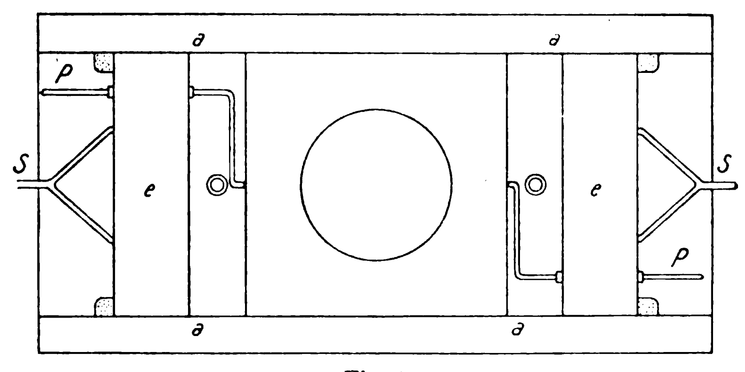


Fig. 1.

der erwähnten Nickeldrähte bestand) gemessen werden konnte. Dieser Widerstand durfte nicht mehr als wenige Hundertstel Ohm betragen, damit er gegen den Wert der entsprechenden Überbrückungs- und Verzweigungswiderstände (20 und 20 Ohm) nicht in Betracht käme. Vor oder nach jeder Einzelbestimmung wurde diese Kontrollmessung vorgenommen.

2. Der Druck des Quecksilbers konnte bis auf 0,5 mm genau eingestellt werden. Bei allen Messungen war der Überdruck immer $10 \pm 0{,}5$ mm. Doch wurde festgestellt, daß selbst eine Abweichung des Druckes um ± 5 mm das Resultat der Messung um weniger als 0,5 Proz. beeinflußte. Die Abhängigkeit vom Drucke scheint bei meinem Apparat weit geringer gewesen zu sein, als bei dem von Benedicks.

mittleren Platte mit denen der beiden Randstreifen genau plan geschliffen und der ganze Apparat neu justiert war, erwies es sich, daß derselbe mit den im Text erwähnten Verbesserungen durchaus befriedigend funktionierte.

Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die als Zwischenlagen benutzten Zelloidinstreifen (zwischen der Deckplatte und den Seitenwänden *a*, *a*) sich bei Benedicks infolge des Befestigungsmittels etwas geworfen und gewölbt hatten und daher druckempfindlicher waren.

3. Der Einfluß der Lage und der Drehung des Ausschnittes in der Platte ist bereits von Herrn Benedicks[1]) sehr ausführlich untersucht worden. Meine eigenen Beobachtungen stimmen völlig damit überein und es ist nicht nötig hierauf näher einzugehen. Es sind also kleine Änderungen in der Lage des Plattenausschnittes oder der Einlage belanglos bei den uns interessierenden Messungen.

4. Die Hauptfehlerquelle bei allen Messungen war die etwas wechselnde Dicke der Einlagen und Zwischenlagen[2]). Die dickeren (2,33, 1,30 mm) waren aus Ebonit hergestellt, die dünneren (0,48 und 0,78 mm) aus Zelloidin. Trotz der großen auf die Beseitigung dieser Fehlerquelle verwandten Sorgfalt können doch in einzelnen Fällen Fehler bis zu 1 Proz. hieraus entsprungen sein[3]).

5. Da die Messungen sich über eine längere Zeit erstreckten, wurde die Leitfähigkeit des sorgfältig gereinigten und mehrmals im Vakuum destillierten Quecksilbers von Zeit zu Zeit in einer besonderen Röhre gemessen, um sicher zu sein, daß keine merklichen Änderungen der Leitfähigkeit des Quecksilbers durch eventuelle Verunreinigungen vorgekommen seien. Eine beachtenswerte Veränderung wurde indessen nicht festgestellt.

6. Um über die erreichte Genauigkeit der Messungsresultate ein zutreffendes Urteil zu gewinnen, vergleichen wir je zwei auf den gleichen Fall sich beziehende Beobachtungsreihen, die an verschiedenen Tagen gewonnen sind, nachdem in der Zwischenzeit der Apparat entleert und auseinandergenommen war. Die nachstehend mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf Platten mit kreisförmigen Ausschnitten bzw. Einlagen, d_1 ist die Dicke der Grundplatte, d_2 die des kreisförmigen Zentralteiles, VK ist die Volumkonzentration, d. h. also das Verhältnis

1) l. c. II, S. 472—475.

2) Auch die Luftschichten bei mehreren übereinandergelegten Zwischenlagen werden nicht genau gleich sein.

3) Hier sei noch erwähnt, daß die einmal geäußerte Vermutung, daß durch die Kapillarkräfte der Rand der Quecksilberplatte verändert und dadurch Fehler hereingebracht würden, bei meinen Versuchsbedingungen nicht zutraf, da der Einfluß dieser Kräfte hier ganz verschwindend war und ein etwaiger aus ihm entspringender Fehler weit unterhalb der übrigen Versuchsfehler lag.

der Fläche des kreisförmigen Mittelteiles zu der des übrigen Teiles der Platte. $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ bedeutet das Verhältnis der effektiven Leitfähigkeiten der beiden Bestandteile.

Tabelle I.

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{1}{2};\ d_1 = 0{,}78 \text{ mm};\ d_2 = 2 \cdot 0{,}78 \text{ mm}.$$

VK Proz.	26. Okt. 1921	27. Okt. 1921
0	$1188 \cdot 10^{-6}\ \Omega$	$1194 \cdot 10^{-6}\ \Omega$
20	1062	1068
40	924	928
50	858	864
60	798	800
100	595	596

Tabelle II.

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = 1{,}6;\ d_1 = 0{,}48 + 0{,}78 \text{ mm};\ d_2 = 0{,}78 \text{ mm}.$$

VK Proz.	21. Aug. 1921	11. Okt. 1921
0	$722 \cdot 10^{-6}\ \Omega$	$724 \cdot 10^{-6}\ \Omega$
20	800	800
40	882	886
50	(958)	942
60	982	984
100	1176	1182

In diesen Fällen ist also die Übereinstimmung eine sehr befriedigende (bis auf $^1/_2$ Proz. genau). Ein weiterer Beweis für die Genauigkeit der Resultate kann durch folgende Betrachtung gewonnen werden. Man kann ein und dasselbe Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ auf verschiedene Weise (durch Platten verschiedener Dicke) herstellen. Die so erhaltenen Zahlenreihen müssen aber einander proportional sein. Der Fall $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{1}{2}$ ist nun bei meinen Messungen nicht nur mit Platten der Dicke 0,78 mm bzw. $2 \cdot 0{,}78$ mm hergestellt (hierauf beziehen sich die Zahlen der Tabelle I), sondern auch durch etwa dreimal dickere. Die Resultate der letzteren Messungen sind in der ersten Vertikalreihe der nachstehenden Tabelle

dargestellt. Daneben stehen dieselben Zahlen aber mit 3,01 multipliziert. Vergleicht man letztere Zahlen mit den entsprechenden (danebengeschriebenen) aus der Tabelle I, so findet man ausgezeichnete Übereinstimmung.

Tabelle III.

VK Proz.	4. Nov. 1921	× 3,01	26. Okt. 1921	27. Okt. 1921
0	396	1192	1188	1194
20	353	1060	1062	1068
40	305	918	924	928
50	286	858	858	864
60	266	798	798	800
100	198	596	595	596

Manchmal ist freilich die Übereinstimmung eine etwas weniger genaue als in den soeben betrachteten Fällen, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich.

Tabelle IV.

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{2}{1}; \; d_1 = 2 \cdot 2{,}33 \text{ mm}; \; d_2 = 2{,}33 \text{ mm}.$$

VK Proz.	29. Okt. 1921	31. Okt. 1921
0	198	200
10	215	217
20	235	232
40	271	272
50	288	292
60	313	317
100	397	401

Hier sind die Zahlen der zweiten Vertikalreihe ziemlich konstant um 1 Proz. größer als die entsprechenden Zahlen der ersten, sonst aber ist der Verlauf der beiden Kurven doch ganz derselbe.

Zusammenfassend können wir sagen, daß (von einzelnen Zahlen abgesehen) die gemessenen Werte jedenfalls bis auf 1 Proz. genau sein dürften.

7. Um die Berechtigung der der Methode zugrundeliegenden Annahme über die Proportionalität von effektiver Leitfähigkeit und jeweiliger Dicke der Platte zu prüfen, wurden zwei einfache Fälle, die theoretisch leicht zu berechnen sind, untersucht und das Resultat der

Messung mit dem theoretisch zu erwartenden verglichen. Als solche einfachste Fälle wählte ich 1. den Fall zweier paralleler Streifen von verschiedener Dicke und 2. den Fall zweier hintereinandergeschalteter Streifen ungleicher Dicke. Dabei realisierte ich diese beiden Fälle durch die dicksten der angewendeten Platten (2,33 mm und 2 · 2,33 mm), da für diese Platten die Zulässigkeit der Grundannahme der Methode bereits fraglich erscheinen konnte.

a) Zwei Platten parallel geschaltet:

$d_1 = 2{,}33$ mm; $d_2 = 2 \cdot 2{,}33$ mm.

$W_1 \cdot 10^6$	$W_2 \cdot 10^6$	$\frac{2\,W_1 W_2}{W_1 + W_2} \cdot 10^6$	W beob. $\times 10^6$
403	203	270	271

b) Zwei Platten hintereinandergeschaltet:

$d_1 = 2{,}33$ mm; $d_2 = 2 \cdot 2{,}33$ mm.

$W_1 \cdot 10^6$	$W_2 \cdot 10^6$	$\frac{W_1 + W_2}{2} \cdot 10^6$	W beob. $\times 10^6$
403	203	303	305

Man ersieht hieraus, daß selbst bei so dicken Platten die Voraussetzungen der Methode noch hinreichend genau erfüllt sind, da die Abweichungen zwischen den beobachteten Werten und den errechneten kaum mehr als $^1/_2$ Proz. betragen.

8. Hauptbestimmungen. Messungen an den Benedicksschen Kreismodellen.

Ich gehe nun dazu über, die Resultate meiner hauptsächlichsten Messungen, die sich auf die Kreismodelle bezogen, darzulegen. Zu dieser Untersuchung benutzte ich Platten (Dicke 0,78 mm und 2,33 mm) mit kreisförmigen Ausschnitten sowie kreisförmige Einlagen von verschiedener Dicke (nämlich 0,48 mm, 0,78 mm und 2,33 mm). Ferner eine Anzahl Streifen (Dicke 0,48 mm, 0,78 mm, 1,30 mm und 2,33 mm), die zwischen die Deckplatte und die Ränder des Apparates (passend kombiniert) gelegt werden konnten und so Quecksilberplatten von sehr verschiedener Dicke herzustellen erlaubten[1]. Die dünneren (0,48 mm

[1] Diese wie alle andern Teile der Apparatur sind von dem Institutsmechaniker, Herrn C. A. Andersson, mit großer Sorgfalt und Geschick angefertigt worden.

und 0,78 mm) dieser Platten, Einlagen und Zwischenlagen waren aus Zelloidin verfertigt, die dickeren (1,30 mm und 2,33 mm) aus Ebonit. Die Durchmesser der kreisförmigen Ausschnitte bzw. der Einlagen waren so gewählt, daß die Flächen derselben bzw. 10, 20, 40, 50 und 60 Proz. der quadratischen Grundfläche (70 × 70 mm) ausmachten.

Mit Hilfe dieser Teile konnten sehr mannigfache Werte des Verhältnisses $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ der effektiven Leitfähigkeiten der beiden Bestandteile der Aggregate erzielt werden und der resultierende Widerstand solcher künstlicher Aggregate für die Volumkonzentration 0, 10, 20, 40, 50, 60 und 100 Proz. bestimmt werden.

Die Resultate sind in den Tabellen V—XIII sowie graphisch in den Fig. 2—3 dargestellt[1]).

Tabelle V.

$K = 1,2$; $d_1 = 2,81$ mm; $d_2 = 2,33$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	330	330	330	30,3	30,3	30,3
20	342	344	342	29,2	29,2	29,2
40	361	358	361	27,7	28,2	27,7
50	369	365	369	27,1	27,6	27,1
60	376	372	376	26,6	27,1	26,6
100	400	400	400	25,0	25,0	25,0

Tabelle VI.

$K = 1,6$; $d_1 = 1,26$ mm; $d_2 = 0,78$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	722	722	245	13,85	13,85	41,2
20	808	814	274	12,38	12,78	36,9
40	902	905	306	11,08	11,70	33,0
50	944	951	320	10,60	11,17	31,5
60	996	997	337	10,04	10,63	29,9
100	1180	1180	400	8,48	8,48	25,2

1) Man wolle nicht übersehen, daß in diesen Figuren die Kurven der oberen Hälften in einem anderen Maßstab gezeichnet sind, als die der unteren.

Tabelle VII.

$K = 2$; $d_1 = 2 \cdot 2{,}33$ mm; $d_2 = 2{,}33$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	200	200	200	50,0	50,0	50,5
10	217	220	217	46,1	47,5	46,6
20	232	240	232	43,1	45,0	43,5
40	272	280	272	36,7	40,0	37,1
50	292	300	292	34,2	37,5	34,5
60	317	321	317	31,6	34,9	31,9
100	401	401	401	24,9	24,9	25,2

Tabelle VIII.

$K = 3$; $d_1 = 2{,}33 + 1{,}30$ mm; $d_2 = 1{,}30$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	254	254	148	39,4	39,4	68,2
10	281	297	163	35,6	36,4	61,6
20	310	341	180	32,3	34,4	55,9
40	383	427	223	26,1	29,5	45,2
50	424	471	247	23,9	27,0	41,3
60	480	514	279	20,8	24,5	36,0
100	687	687	400	14,6	14,6	25,2

Tabelle IX.

$K = 4$; $d_1 = 2{,}33 + 0{,}78$ mm; $d_2 = 0{,}78$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	299	299	100	33,4	33,4	101,3
10	341	389	114	29,3	30,9	88,8
20	388	479	129	25,8	28,4	78,1
40	510	659	170	19,6	23,4	59,4
50	578	750	193	17,3	20,9	52,4
60	694	840	231	14,4	18,4	43,7
100	1200	1200	400	8,33	8,33	25,2

Tabelle X.

$K = \frac{3}{4}$; $d_1 = 2{,}33$ mm; $d_2 = 2{,}33 + 0{,}78$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	397	397	532	25,2	25,2	19,0
20	378	377	507	26,4	26,8	20,0
40	357	358	478	28,0	28,5	21,5
50	345	348	462	29,0	29,3	21,9
60	335	338	449	29,9	30,1	22,6
100	299	299	400,6	33,4	33,4	25,2

Tabelle XI.

$K = \frac{1}{2}$; $d_1 = 2{,}33$ mm; $d_2 = 2 \cdot 2{,}33$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	396,5	396,5	801	25,2	25,2	12,6
20	352,5	357	712	28,4	30,3	14,2
40	305	317	615	32,8	35,3	16,4
48,8	285	299,5	577	35,1	37,6	17,05
60	265,5	277	536	37,6	40,4	18,8
100	198	198	400	50,5	50,5	25,25

Tabelle XII.

$K = \frac{1}{3}$; $d_1 = 1{,}30$ mm; $d_2 = 2{,}33 + 1{,}30$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	689	689	1096	14,5	14,5	9,21
20	575	602	914	17,4	19,5	11,04
40	471	514	749	21,2	24,6	13,5
48,8	433	476	688	23,9	26,9	15,2
60	383	427	609	26,1	29,6	16,6
100	252	252	400	39,7	39,7	25,2

Tabelle XIII.

$K = \frac{1}{4}$; $d_1 = 0{,}78$ mm; $d_2 = 2{,}33 + 0{,}78$ mm.

VK Proz.	σ	σ (lin.)	σ'	$\varkappa$	$\varkappa$ (lin.)	$\varkappa'$
0	1190	1190	1603	8,40	8,40	6,3
20	944	1011	1272	10,6	13,5	7,9
40	726	833	978	13,8	18,5	10,3
48,8	658	754	886	15,2	20,8	11,4
60	540	654	727	18,5	23,6	13,9
100	297	297	400	33,7	33,7	25,2

Darin bedeutet σ den Widerstand, $\varkappa$ die Leitfähigkeit, $K = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ das angenäherte Verhältnis der effektiven Leitfähigkeiten der beiden Bestandteile der untersuchten Aggregate, VK die Volumkonzentration (Zusammensetzung) des Aggregates in Prozenten. Um die Kurven bequem und übersichtlich vergleichbar zu machen, sind in den Figuren alle Kurven auf gleiche effektive Leitfähigkeit (also gleiche Dicke) des kreisförmigen Bestandteiles bezogen, wozu nur nötig ist, alle auf eine bestimmte Kurve bezüglichen Zahlen mit ein und demselben Faktor zu multiplizieren (σ' bzw. $\varkappa'$ bedeuten die so erhaltenen Zahlen). (Die Gestalt der Kurven hängt ja nur vom Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$, nicht von den Absolutwerten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ ab, wegen der Homogenität der Grenzbedingungen in bezug auf diese Größen.)

Der Vergleich der gewonnenen Kurven läßt folgendes erkennen:

1. Im allgemeinen kann weder die Leitfähigkeit noch der Widerstand der untersuchten Aggregate auch nur angenähert als lineare Funktion der Zusammensetzung betrachtet werden.

2. Die Abweichungen vom linearen Verlauf sowohl beim Widerstand als auch bei der Leitfähigkeit sind um so größer, je mehr das Verhältnis $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ der Leitfähigkeit der beiden Bestandteile von der Einheit abweicht.

3. Nur in einem sehr engen Intervall von K (etwa $0{,}75 \leq K \leq 1{,}75$) zeigt sowohl die Leitfähigkeit als auch der Widerstand mit einiger Annäherung einen linearen Verlauf, was an sich auch verständlich ist, da für $K = 1$ dieses in Strenge der Fall sein muß. Für den Widerstand ist die Annäherung besser als für die Leitfähigkeit.

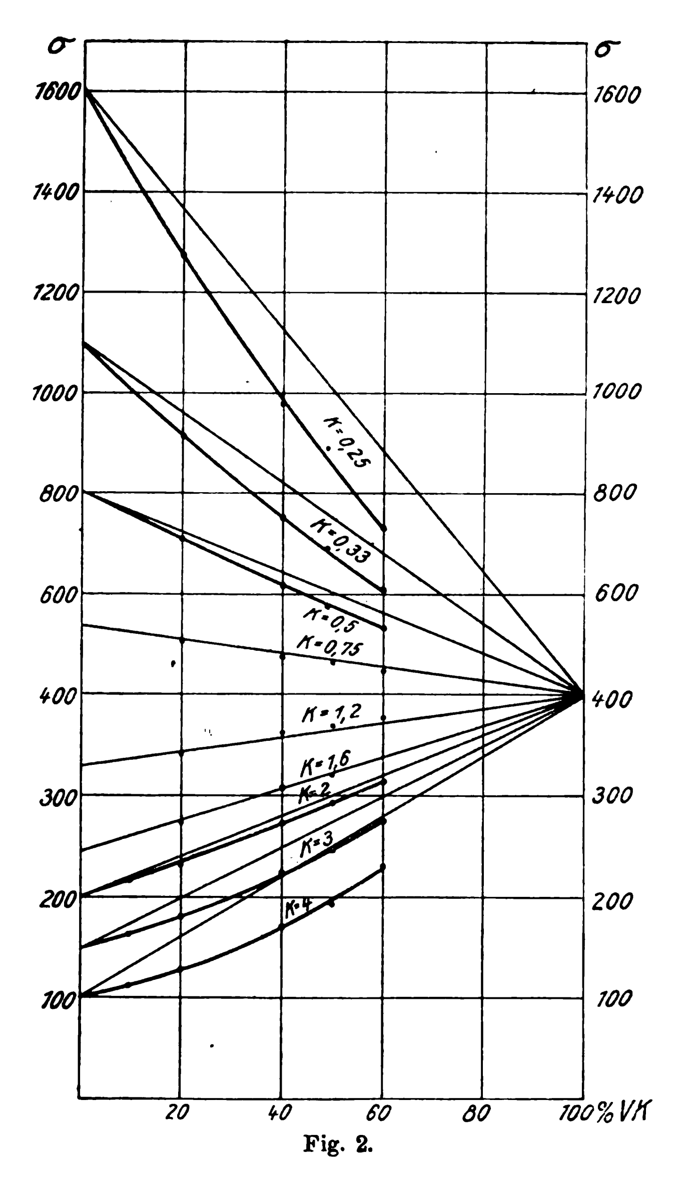


Fig. 2.

4. Die beobachteten Werte sowohl der Leitfähigkeit als auch des Widerstandes liegen durchgängig unter den entsprechenden aus dem linearen Verlauf zu berechnenden Werten.

5. Die Schlußfolgerung von Herrn Benedicks, daß die Leit-

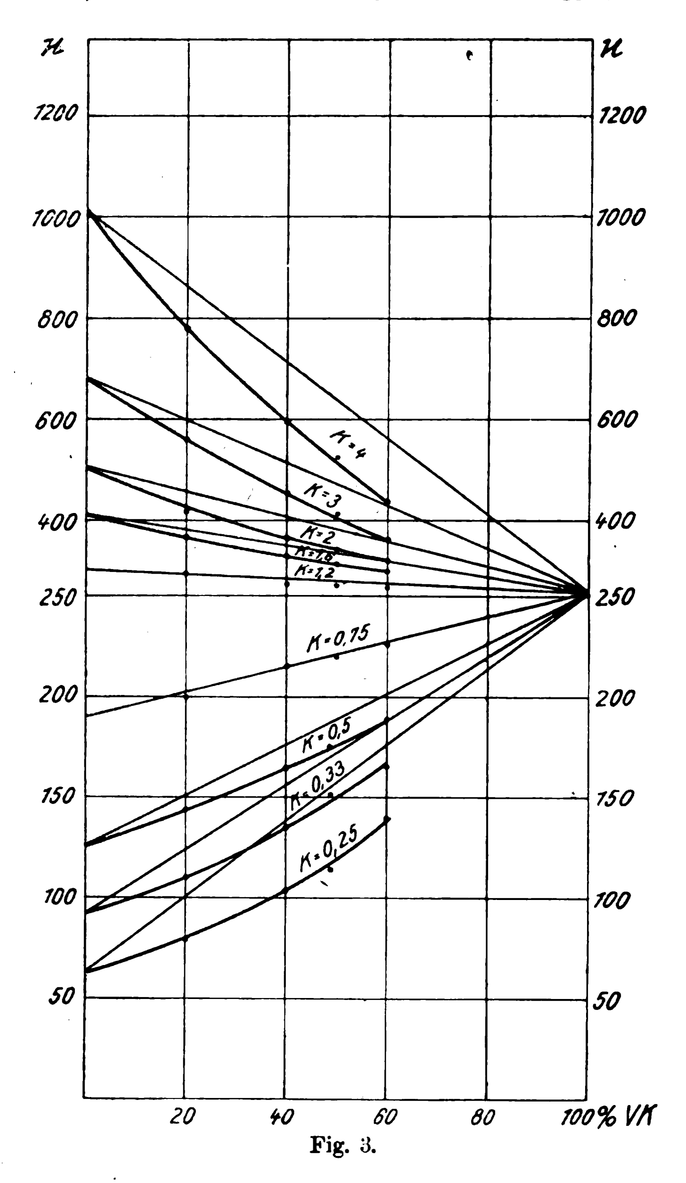


Fig. 3.

fähigkeit dann einen linearen Verlauf zeigen soll, wenn der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganzes bildet, findet in den vorliegenden experimentellen Befunden keine Stütze, im Gegenteil sind die Abweichungen der Leitfähigkeit vom linearen Verlauf

in diesem Fall (namentlich für kleine K) sogar größer, als im entgegengesetzten.

Soviel ich sehe, stehen die gefundenen Resultate in keinem Widerspruch zu den an natürlichen Metallaggregaten angestellten Messungen

Es erübrigt noch die zwei von Benedicks gemessenen Kurven für $K = \frac{1}{2}$ und $K = 1,5$ mit den entsprechenden von mir gemessenen zu vergleichen.

Was zunächst die erste anbetrifft, so liegt hier auf den ersten Blick eine entschiedene Diskrepanz vor, indem die Benedickssche Kurve für den Widerstand konvex nach oben gebogen ist, während meine Kurve nach oben konkav ist. Das letztere ist aber nach meinen Messungen für alle Kurven der Fall, die Konkavität nimmt von $K = 1$ (wo sie naturgemäß verschwindet) mit zunehmendem K immer mehr zu. Es muß also wohl ein Fehler bei den Benedicksschen Messungen vorliegen. Schreibt man nun die Benedicksschen und meine Zahlen für diesen Fall nebeneinander[1]), so erkennt man zunächst, daß sich die Unstimmigkeit nur auf zwei der von Benedicks gemessenen Punkte reduziert.

Tabelle XIV.

$K = \frac{1}{2}$; $d_2 = 2 \cdot 0,78$ mm; $d_1 = 0,78$ mm.

VK Proz.	Benedicks	Esmarch
0	1094	1194
20	1003	1068
40	923	928
50	865	864
60	815	800
100	(547)	596

Der eingeklammerte Wert (547) ist von Benedicks nicht beobachtet, sondern aus dem ersten (1094) durch Division durch zwei berechnet[2]). Von den fünf übrigbleibenden Zahlen stimmen aber die dritte und

1) Sie sind ohne weiteres vergleichbar, da sie an denselben Platten gewonnen sind.

2) Dies ist, beiläufig bemerkt, bei dünnen Platten nicht zulässig, da dann die zwischenliegenden Luftschichten (namentlich bei Zelloidinplatten) eine gewisse Rolle spielen und man bei einer Platte zwei Luftschichten, bei zwei übereinanderliegenden aber nicht vier, sondern nur drei hat.

vierte gut, die fünfte leidlich, dagegen die zweite Zahl schlecht und die erste gar nicht mit den von mir beobachteten überein. Den Grund für die Abweichung der zweiten Zahl weiß ich nicht zu nennen, dagegen scheint es möglich, die Fehlerquelle, die die große Abweichung der ersten Zahl verursacht hat, anzugeben. (Daß hier kein Fehler von mehr zufälligem Charakter vorliegt, erkennt man ohne weiteres aus Tabelle II bei Benedicks[1]), wo die drei unter verschiedenen Umständen gefundenen Werte 1086, 1084, 1085 für diesen Fall ausgezeichnet übereinstimmen.) Der Grund ist wohl derselbe, der auch die große Druckabhängigkeit bei Benedicks Messungen hervorgebracht hat: die als Zwischenlagen dienenden Zelloidinstreifen waren etwas gewölbt und erzeugten daher bei nicht hinreichend großen Drucken der die Deckplatte andrückenden Federn eine zu dicke Quecksilberplatte. Lag dagegen zwischen der Deckplatte und diesen Streifen noch eine der Platten mit kreisförmigen Ausschnitten, so war der Druck naturgemäß größer und die Streifen wurden stärker flachgebogen. Damit stimmt überein, daß wenn man den spez. Widerstand des Quecksilbers zu etwa $0{,}958 \cdot 10^{-4}$ annimmt und daraus und dem gemessenen Wert $1094 \cdot 10^{-6}$ Ohm des Widerstandes der Platte die Dicke derselben berechnet, man 0,88 mm erhält, was um 0,10 mm, also sehr bedeutend von dem mit der Mikrometerschraube gemessenen Wert 0,78 mm abweicht.

Nimmt man aber statt des offenbar fehlerhaften Wertes 1094 etwa meinen Wert 1194 und entsprechend für den letzten (bei Benedicks nicht beobachteten sondern berechneten) Punkt etwa 597, so stimmt (mit Ausnahme des Punktes für 20 Proz. VK) Benedicks Kurve mit meiner befriedigend überein.

Derselbe fehlerhafte Wert für den Widerstand der Grundplatte ist es übrigens auch, der Benedicks bei der Untersuchung des Guertlerschen Schachbrettmodelles zu Resultaten geführt hat, die (wie von K. Lichtenecker bemerkt) dem bekannten Rayleighschen Satz über die obere Grenze des Widerstandes eines Körpers widersprechen.

Gehen wir nun zur Betrachtung der zweiten Kurve von Benedicks, für $K = 1{,}5$ über. Die ihr entsprechende aus meiner Schar gilt für einen etwas größeren Wert $K = 1{,}6$. Hier beobachten wir den wesentlichen Unterschied, daß bei Benedicks die Leitfähigkeit sehr nahe linear ist, während der Widerstand Abweichungen bis zu

1) C. Benedicks, II, S. 472.

5 Proz. zeigt, bei mir dagegen gerade umgekehrt der Widerstand sehr nahe linear ist, während die Leitfähigkeit davon Abweichungen bis zu 5,5 Proz. aufweist. Aus der Gesamtheit meiner Kurven ziehe ich den Schluß, daß mein Resultat das richtigere ist, da gerade für den Fall $K < 1$ die Abweichungen der von Linearität bei der Leitfähigkeit größer sind, als bei dem Widerstand, für welchen sogar bei $K = 2$ die Abweichungen erst 2,7 Proz. betragen. Was der Grund für den abweichenden Befund von Benedicks sein kann, ist wohl nicht leicht zu sagen. Die Potentialabnahme geschah bei Benedicks nicht unmittelbar am Rande der zu messenden Platte, sondern weiter zurück in den dicken Quecksilberelektroden (siehe die Fig. 8 bei Benedicks, l. c.). Der dadurch hervorgerufene konstante Zuwachs der gemessenen Widerstandswerte wird prozentual die höheren Werte des Widerstandes weniger beeinflußt haben, als die kleineren, wodurch vielleicht die zu starke Konkavität der Widerstandskurve bei Benedicks sich erklären ließe. Vielleicht auch waren die in diesem Fall benutzten Pappeinlagen und Pappzwischenlagen von nicht hinreichend gleichmäßiger Dicke. Ich lasse das dahingestellt.

9. Messungen am Guertlerschen Schachbrettmodell. Trotzdem dieses Modell auch nach Meinung seines Urhebers den wirklichen Metallaggregaten weniger nahekommt als das soeben behandelte Benedickssche Kreismodell, habe ich dennoch ausführliche Messungen daran angestellt, da sich an das Verhalten dieses Modelles eine noch unentschiedene Polemik zwischen Herrn K. Lichtenecker und Herrn Benedicks geknüpft hat. Es hat Herr Lichtenecker über die Leitfähigkeit solcher Modelle eine nicht einwandfreie Rechnung angestellt, deren Ergebnis aber mit dem wirklichen Verhalten von Metallaggregaten (nämlich den Messungen von Matthiesen) übereinstimmen soll. Auf das Ungenügende dieser Rechnung hat Herr Benedicks mit Recht hingewiesen und gleichzeitig Versuche mit dem Schachbrettmodell mitgeteilt, deren Ergebnisse von den nach Lichteneckers Methode berechneten um 10—18 Proz. abweichen. Dagegen hat nun aber auch Herr Lichtenecker mit Recht hingewiesen, daß die Benedicksschen auf diesen Fall bezüglichen Resultate nicht in allen Teilen richtig sein können, da sie dem bekannten Rayleighschen Satz über die obere Grenze des Widerstandes eines Körpers widersprechen. Ich habe daher zum Zweck der Aufklärung des Sachverhaltes Messungen am Schachbrettmodell unter verschiedenen Verhältnissen vorgenommen, deren Resultate in nachstehender Tabelle wiedergegeben sind. Es bedeuten darin d_1 und d_2 die Dicken der beiden Plattenbestandteile, K

das (angenäherte) Verhältnis dieser Größen, W den beobachteten Widerstand des Modelles, W_L den nach Lichteneckers Weise nach der Formel[1])

$$W_L = \sqrt{W_1 W_2}$$

berechneten Wert (wo W_1 und W_2 die Widerstände der Grundplatte bei der Dicke d_1 bzw. d_2 bedeuten), W_0 den Widerstand des entsprechenden 50 proz. Kreismodelles und schließlich W_a das arithmetische Mittel $\frac{W_1 + W_2}{2}$.

Tabelle XV.

K	d_1	d_2	W	W_L	W_0	W_a
1,33	2,33	3,11	345	344	344	348
2	0,78	1,56	868	847	864	896
2	2,33	4,66	288	282	285	299
3	1,30	3,63	427	419	424	470
4	0,78	3,11	(617)	597	624	744

Der eingeklammerte Wert (617) ist vermutlich etwas zu klein ausgefallen. Man erkennt dies daraus, daß derselbe kleiner ist als der entsprechende W_0-Wert, während sonst durchgehends das Umgekehrte der Fall ist. Leider ist mir dieser Umstand erst später aufgefallen, als die Messungen nicht mehr wiederholt werden konnten.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die nach Lichteneckers Weise berechneten Werte durchgängig unter den beobachteten, meist um 2—3 Proz. Diese Differenz nimmt wahrscheinlich mit wachsendem Werte des Verhältnisses K zu. Daß der Wert 345 mit dem Lichteneckerschen so nahe übereinstimmt, ist wohl kein Zufall, sondern erklärt sich aus der Kleinheit des Verhältnisses $K = 1{,}33$. Weicht doch auch der entsprechende Wert $W_a = 348$ nur wenig davon ab, während mit zunehmendem K die Differenz $W_a - W$ immer größer wird.

Die nach Lichteneckers Berechnungsweise folgende Formel

$$W = \sqrt{W_1 W_2}$$

kann also für nicht zu große Werte des Verhältnisses K (etwa bis $K = 3$) als eine annähernd richtige empirische Formel gelten, wobei die errechneten Werte immer unter den wirklichen liegen. Herr Lichtenecker selbst beansprucht ja für seine Methode nur approximative Gültigkeit. Der theoretischen Ableitung freilich, die Herr Lichtenecker benutzt, kann nicht der Wert einer solchen zugestanden

1) Siehe C. Benedicks, II, S. 480, Formel (4).

werden, da die dabei gemachten vereinfachenden Annahmen, wie schon von C. Benedicks hervorgehoben, willkürlich sind und weil vor allem diese Annahmen nicht gestatten, den dadurch begangenen Fehler abzuschätzen. Diese letzte Forderung muß aber an derartige vereinfachende Annahmen unter allen Umständen gestellt werden, wenn anders die daraus abgeleiteten Ergebnisse mehr als rein empirische Bedeutung beanspruchen wollen. Man wird also auch die Ergebnisse der Lichteneckerschen Rechnungen nicht zu irgendwelchen theoretischen Schlußfolgerungen verwerten dürfen.

10. Messungen an Schachbrettmodellen aus festen Metallen. Um sicher zu gehen, habe ich die Messungen auch auf Schachbrettmodelle aus festen Metallen ausgedehnt. Es wurden zwei Platten untersucht: eine Kupfer-Kupferplatte und eine Kupfer-Zinkplatte. Die Untersuchung an solchen Modellen gestaltet sich wesentlich umständlicher als mit dem Quecksilberapparat.

a) Schachbrettmodell aus Kupfer. Das Modell wurde aus einer Platte von elektrolytisch gewonnenem Kupfer von ungefähr 1 mm Dicke hergestellt, auf welche in schachbrettförmiger Anordnung zwei quadratische Kupferplatten von demselben Material und Dicke unter starkem Druck mit ihrer ganzen Fläche sorgfältig aufgelötet waren. Diese Felder besaßen also die doppelte effektive Leitfähigkeit verglichen mit den beiden anderen Feldern. Als Elektroden dienten je zwei starke Kupferstäbe von quadratischem Querschnitt ($12,5 \times 12,5$ mm), die an beide Seiten der Grundplatte mittels Stahlschraubenklammern stark angepreßt waren. Die Potentialabnahme geschah durch angelötete Drähte. Das Ganze befand sich in einem Petroleumbad, dessen Temperatur gemessen wurde. Da der Widerstand der Anordnung sehr gering war (etwa $1,2 \cdot 10^{-5}$ Ohm), konnte die Thomsonbrücke nicht verwendet werden, da sie sich für diesen Zweck als zu unempfindlich und ungenau erwies. Ich benutzte daher eine neue sehr empfindliche und bequeme Methode, deren Beschreibung demnächst in den Annalen der Physik erscheinen soll. Alle benutzten Kupferplatten wurden sorgfältig in bezug auf Homogenität untersucht nach der Gallanderschen Spitzenmethode [1]), die es möglich macht, die Leitfähigkeit eines Körpers an den verschiedenen Stellen an seiner Oberfläche zu messen. Der zu diesem Zweck verwendete Spitzenapparat ist seinerzeit von Herrn Benedicks konstruiert und von Herrn E. Herlin in seiner Disser-

1) O. Gallander, Mitteil. des Int. Verbandes f. die Materialprüfung d. Technik, 1912; ferner: E. Herlin, Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes usw., Uppsala 1919, Dissertation.

tation (l. c.) ausführlich beschrieben und zur Bestimmung von Leitfähigkeiten benutzt worden. Die Genauigkeit der mit dem Spitzenapparat ausgeführten Messungen betrug etwa $^1/_2$ Proz. Der Mittelwert aller gemessenen Widerstandswerte war $127{,}4 \cdot 10^{-7}$ Ohm. Die beigefügte Figur, in welcher die Abweichungen (in Ohm) mit 10^7 multipliziert eingeschrieben sind, zeigt, daß die Homogenität der benutzten Kupferplatte eine befriedigende war, da namentlich in den 6 mittleren Feldern 4—9, die für die Untersuchung in erster Linie in Betracht

1. +4.0	2. +0.6	3. +0.7
4. −0.2	5. −1.6	6. −1.3
7. −3.0	8. −0.9	9. +2.0
10. +1.6	11. +0.2	12. +3.5

Fig. 4.

kommen (auf den äußeren lagen die Elektroden auf), die Abweichungen vom Mittelwert die Versuchsfehler nur wenig überschreiten.

b) Schachbrettmodell Kupfer-Zink. Bei diesem Modell bestanden die Felder aus gleich dicken Platten von Kupfer und Zink, die an den Rändern miteinander verlötet waren. Alle Teile dieser Platten sind gleichfalls mit dem erwähnten Spitzenapparat auf Homogenität geprüft worden, ebenso die Gleichmäßigkeit der Verlötung an den Rändern, indem die beiden Spitzenpaare des Apparates in ungefähr gleicher Entfernung zu beiden Seiten der Lötnaht aufgesetzt wurden. Es konnten nirgends unzulässige Abweichungen vom Mittelwert konstatiert werden, ein Beweis, daß die Verlötung eine gleichmäßige war.

Resultate.

a) Kupfermodell. Der Widerstand der Grundplatte (102 × 102 mm, Dicke 1,006 mm) betrug bei 20° C (gemessen):

$$W_1 = 17{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm.}$$

Der Widerstand einer gleichen Platte von der Dicke der aufeinandergelöteten Platten (1,006 + 1,030 mm) betrug also:

$$W_2 = W_1 \cdot \frac{1006}{2036}.$$

Diese Berechnung ist zulässig, da die Verlötung eine sehr sorgfältige und die verbindende Zinnschicht sehr dünn war. Nach Lichtenecker müßte ein solches Schachbrettmodell den Widerstand:

$$W_L = \sqrt{W_1 W_2} = 11{,}95 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$$

besitzen. Tatsächlich wurde gefunden:

$$W = 12{,}08 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}.$$

Die Differenz:

$$0{,}13 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}$$

macht etwas mehr als 1 Proz. der gemessenen Größe aus.

Es sei bemerkt, daß die Dicken aller Platten durch sorgfältiges Wägen in Luft und Wasser bestimmt wurden.

b) Kupfer-Zinkmodell. Der Widerstand jeder der quadratischen Zinkplatten betrug bei 18° C:

$$W_1 = 56{,}2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm};$$

der der Kupferplatten bei gleicher Temperatur:

$$W_2 = 16{,}35 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}.$$

Nach Lichtenecker sollte sein:

$$W_L = \sqrt{W_1 W_2} = 30{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}.$$

Die direkte Messung ergab:

$$W = 31{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}.$$

Die Differenz $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ohm macht hier sehr nahe 5 Proz. der gemessenen Größe aus. Die ziemlich bedeutende Abweichung erklärt sich daraus, daß in diesem Fall die Leitfähigkeit des einen Bestandteiles fast viermal so groß ist als die des anderen. Die Beobachtungen an den Quecksilbermodellen machte es aber schon wahrscheinlich, daß mit wachsendem Werte des Verhältnisses dieser zwei Größen die Abweichungen von den Lichteneckerschen Werten zunehmen. Wir haben hier eine Bestätigung dieser Auffassung, zugleich auch der Vermutung, daß der Wert (617) in Tabelle XV durch einen zufälligen Fehler beim Versuch etwas zu klein ausgefallen ist.

Zusammenfassung.

Die dargelegten Messungen haben zu folgenden Resultaten geführt:

1. Der Grundsatz der Benedicksschen Methode, die Leitfähigkeiten der verschiedenen Bestandteile eines künstlichen zweidimensio-

nalen Metallaggregates durch verschiedene Dicke eines und desselben Plattenmateriales zu erzielen und diesen Dicken proportional zu setzen, ist im untersuchten Umfang als zulässig erkannt worden.

2. Bei den Kreismodellen ist im allgemeinen weder die Leitfähigkeit noch der Widerstand auch nur annähernd eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Die Abweichungen werden um so größer, je stärker das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Bestandteile von der Einheit abweicht. Nur in einem sehr engen Intervall (etwa $0,75 \leq K \leq 1,75$) dieses Verhältnisses zeigen sowohl Leitfähigkeit als Widerstand mit einiger Annäherung linearen Verlauf, wobei diese Annäherung für die Leitfähigkeit eine weniger gute ist als für den Widerstand.

3. Die Ansicht von Benedicks, daß die Leitfähigkeit des Aggregates eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist, wenn der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganzes bildet, wird durch die mitgeteilten experimentellen Daten nicht bestätigt.

4. Die nach Lichteneckers Berechnungsweise für das Guertlersche (zweidimensionale) Schachbrettmodell berechneten Werte des Widerstandes stimmen für kleine Werte des Verhältnisses K (etwa $K \leq 3$) annähernd mit den beobachteten überein. Für größere Werte von K werden aber die Abweichungen beträchtlich. Die nach Herrn Lichteneckers Weise sich ergebende Formel kann den Wert einer empirischen Näherungsformel beanspruchen.

Stockholm, Metallografiska institutet, Juni 1922.

(Eingegangen 27. Juni 1922.)

Besprechungen.

E. Michel, Hörsamkeit großer Räume. 58 S. 4° mit 84 Abb. in Text und 16 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. Preis M. 210.—.

In formvollendeter Darstellung, die durch zahlreiche überaus klare Figuren unterstützt wird, gibt der Verfasser eine zusammenfassende Darstellung eines interessanten Grenzgebietes zwischen Physik und Baukunde, das voll der reizvollsten Probleme der Akustik steckt. Worum es sich handelt, ist physikalisch das Studium der Ausbreitung von Schallwellen in einem allseitig geschlossenen Raum, praktisch die Ableitung von Regeln für die Erbauung und Inneneinrichtung von Räumen mit der Eigenschaft, die man kurz als „gute Akustik“ bezeichnet. Physikalische, tonpsychologische — und physiologische sowie architektonische Gesichtspunkte sind zu beachten bei der Lösung dieser Aufgabe und machen die Problemstellung schwierig aber zugleich abwechslungsreich. Im ersten Teil wird die Ausbreitung von Kugelwellen rein wellengeometrisch untersucht, die von einem

Erregungszentrum ausgehen und an den Begrenzungen des Raumes Reflexionen erleiden. Konstruktiv und zum Teil experimentell mit Hilfe eines hydrodynamischen Modells wird die Aufgabe gelöst für die verschiedensten Formen des Raumes, der Gesimse, Pfeiler usw. und die Lösung sogleich auch angewandt auf konkrete Beispiele aus der Baukunde. Anschließend werden kürzer die praktisch weniger wichtigen Erscheinungen der Resonanz und Interferenz behandelt. Der zweite Teil bringt dann eine Erweiterung dieser Betrachtungen durch Mitberücksichtigung der Intensität der Schallwellen, wodurch erst das raumzeitliche Schallfeld vollständig beschrieben ist. Das quadratische Ausbreitungsgesetz einschließlich der Dämpfung bei der Reflexion ermöglicht auch hier eine weitgehende Einsicht in die wirklichen Verhältnisse und führt zu einer quantitativen Erfassung des Nachhalls und zur Angabe von Mitteln, die zur Vermeidung „schlechter Akustik" eines Raumes in Betracht kommen können. Den Schluß bilden Vorschriften zu einer nachträglichen Verbesserung der akustischen Verhältnisse eines Raumes und eine zusammenfassende Angabe der Mittel und Wege, um einen Raum akustisch zu vermessen. Zahlreiche Literaturhinweise ergänzen die Ausführungen des Verfassers. Gründlichkeit und Gediegenheit haben hier verbunden mit der Kunst übersichtlicher und klarer Darstellung ein Werk geschaffen, das man erfreut und belehrt aus der Hand legt. Es sei den Physikern auch deshalb empfohlen, weil es geradezu Musterbeispiele für die Wellenlehre enthält, die sich zur Verwendung im Unterricht vortrefflich eignen dürften. Seeliger.

K. Graff, Astrophysik (3. völlig neubearbeitete Auflage von J. Scheiner Populäre Astrophysik). VIII u. 459 S. mit 17 Tafeln und 254 Figuren im Text. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1922.

Das Buch, das in den früheren Auflagen als populäre Zusammenfassung der Lehrbücher J. Scheiners: „Spektralanalyse der Gestirne", „Strahlung und Temperatur der Sonne" und G. Müllers „Photometrie der Gestirne" gedacht war, gewinnt in der neuen Bearbeitung von K. Graff eine wesentlich andere Note. Seit der zweiten, noch von Scheiner besorgten Ausgabe der „Populären Astrophysik", die im Jahre 1912 erschien, hat die astrophysikalische Forschung eine Entwicklung durchgemacht, deren Berücksichtigung eine gänzliche Umarbeitung der Scheinerschen Ausführungen zur Folge haben mußte. Da anderseits in Kürze wohl kaum mit einer Neuausgabe der oben zitierten Lehrbücher zu rechnen ist, übernimmt gleichzeitig die Graffsche Bearbeitung die Aufgabe, den Wissenschaftler aus benachbarten Gebieten, vor allem also den Physiker und Chemiker über den augenblicklichen Stand der Forschung zu unterrichten.

Weite Abschnitte des ersten Teils, der „die astrophysikalischen Forschungsmethoden" schildert, werden ja allerdings dem Physiker nur wenig Neues bringen, da die Grundlagen relativ breit und elementar dargestellt sind. Dagegen hätte wohl das lichtelektrische Photometer (S. 119—120), entsprechend seiner großen Bedeutung, eine eingehendere Behandlung verdient. Die Methode von Rosenberg ist überhaupt nicht erwähnt. Sehr wenig Platz wird auch nur der Michelsonschen Interferenzmethode zur

Messung kleinster Distanzen (S. 341—342) eingeräumt. Im übrigen aber erfahren die Methoden der Spektralanalyse, der Photometrie und der Himmelsphotographie auf den ersten 170 Seiten des Werkes eine sehr klare, auch weiteren Kreisen verständliche Darstellung. Entsprechend dem Charakter des Buches sind mathematische Entwicklungen völlig vermieden, doch sind die wichtigsten Gesetze auch in Formeln wiedergegeben.

Im zweiten und wesentlich umfänglicheren Teile behandelt Verfasser „die Ergebnisse der astrophysikalischen Forschung", zugleich auch die Theorien, die ihre Erklärung und systematische Darstellung bezwecken, heranziehend. Dieser Teil hat mit dem gleichnamigen der früheren Auflagen nicht viel mehr als die Kapitelüberschriften gemeinsam, entsprechend der raschen Entwicklung der Astrophysik während der letzten Jahre, deren Forschungsresultate bis in die jüngste Zeit hinein Berücksichtigung erfahren haben. Unterstützt wird die Anschauung durch eine große Anzahl meist sehr guter Photographien, Spektrogramme, graphischer Darstellungen und Tabellen. Vermißt habe ich einen Literaturnachweis, der es gestattet, zur Vertiefung des Studiums auch rasch an die Originalabhandlungen heranzukommen.

Abgesehen von den wenigen hier erwähnten Mängeln haben wir in der Graffschen Bearbeitung der „Astrophysik" eine sehr wertvolle Darstellung dieses Zweiges der astronomischen Wissenschaft, die nicht nur dem gebildeten Laien mit Erfolg als Einführung dienen wird, sondern auch dem Physiker und Fachastronomen als Nachschlagewerk sehr nützlich sein kann. A. Klose.

A. Landé, Fortschritte der Quantentheorie. Wissenschaftl. Forschungsberichte, naturwissenschaftl. Reihe Bd. 5. XI u. 91 Seiten mit Figuren. Dresden, Th. Steinkopff. 1922.

Das vorliegende Buch zeichnet sich dadurch aus, daß es eine möglichst konsequente Darstellung der Quantentheorie auf Grund der Jakobi-Hamiltonschen Mechanik in konzentriertester Form anstrebt.

Der erste Abschnitt stellt in großer Kürze die Sätze der Jakobi-Hamiltonschen Mechanik und daran anschließend die allgemeinen Quantenbedingungen zusammen. Zu einer Einführung in dieses Gebiet ist natürlich diese gedrängte Darstellung auf sechs Seiten nicht geeignet. Der zweite Abschnitt bringt die Anwendung auf das einfache Wasserstoffatom. Zunächst wird der allgemeine Fall, bei dem die Rotationsachse beliebig im räumlichen Polarkoordinatensystem liegt, im Hinblick auf spätere Anwendungen durchgeführt, und sodann gezeigt, wie das Problem als „entartetes" sich vereinfacht. Es folgt die Ableitung der Balmerschen Formel, die Berechnung des Einflusses der Mitbewegung des Kerns und die Berechnung der Feinstruktur.

In der Darstellung über die Serienspektren komplizierter Atome, die Röntgenspektren und auch den komplizierten Zeemaneffekt erscheint der Zusammenhang mit der Quantentheorie als ein mehr formaler. Man könnte diese Gebiete darstellen, ohne auf die Quantentheorie Bezug zu nehmen, indem man nur die Worte „Energieniveau" und „Serienterm" vertauscht,

und für die Kombination der verschiedenen Terme gewisse „Auswahlregeln“ aufstellt. Nur die letzteren „Auswahlprinzipien“ kann man zum Teil aus einer Wirkung der Mechanik der Elektronenbewegung erklären. Einen weiteren Einblick gewährt — falls er sich allgemein bestätigen sollte — der spektroskopische Verschiebungssatz von Kossel-Sommerfeld, welcher leider in dem Landéschen Buche unerwähnt bleibt. Ebenso würde die Erklärung des L-Duplets aus der Relativitätstheorie in Analogie mit dem Wasserstoffduplet einen Fortschritt über die rein formale Termdarstellung bedeuten. Der Verfasser weist indessen darauf hin, daß die bisherige Ableitung doch noch nicht ganz befriedigend sei, da die großen, durch die übrigen Elektronen hervorgerufenen Störungen unberücksichtigt bleiben. Hier, wie in der Theorie der räumlichen Atommodelle wird auf die von Bohr angekündigte Arbeit über den Aufbau der Atome verwiesen und von ihr weitere Aufklärung erwartet. Im Hinblick auf diese Arbeit hat der Verfasser die beiden Bohrschen Abhandlungen über Quantentheorie aus den Kopenhagener Akademieberichten 1918, in welchen Bohr zur Aufstellung des Korrespondenzprinzips gelangt, ziemlich ausführlich wiedergegeben (Abschn. IV und VIII). Leider ist eine etwas eingehendere Darstellung der Arbeiten von Kramers, in denen das Korrespondenzprinzip seine erfolgreichsten Anwendungen findet, unterlassen.

Zeemaneffekt und Starkeffekt werden sowohl nach der üblichen Weise als auch nach dem Korrespondenzprinzip behandelt. Beim normalen Zeemaneffekt hätten doch die der Theorie nicht entsprechenden Beobachtungen von Erochin am H_α-Duplet Erwähnung finden sollen.

Von den Anwendungen der Quantentheorie auf nichtspektroskopischem Gebiete findet lediglich die Arbeit von E. Brody über die Berechnung der chemischen Konstante der Gase eine ausführliche Wiedergabe.

Bis auf den zuletzt genannten Abschnitt ist der Inhalt des vorliegenden Buches in dem Werke Sommerfelds über „Atombau und Spektrallinien“ enthalten; auch ist der Standpunkt des Verfassers bis auf einige Einzelheiten wohl derselbe wie der von Sommerfeld. Da es sich indessen hier nicht um eine erste Einführung in das Gebiet der Quantentheorie handelt, so konnte der Verfasser alle aus didaktischen Gründen nötigen Umwege vermeiden und die kürzeste aber abstrakteste Darstellung wählen. Gerade in dieser übersichtlichen Kürze liegt der Wert des Landéschen Buches für jeden, welcher selbst auf diesem Gebiet arbeiten will. Indessen muß noch hervorgehoben werden, daß die Literatur keineswegs vollständig berücksichtigt ist, wie man etwa aus dem Titel der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte“ vermuten könnte. Vielmehr sollen, wie der Herausgeber dieser Berichte, Raphael E. Liesegang, im Vorwort ankündigt, in erster Linie Forschungsergebnisse unter Beiseitelassung ungeklärter fruchtloser Spekulationen zur Darstellung gelangen. Es ist klar, daß auf einem so in Fluß befindlichen Gebiete, wie die Quantentheorie es ist, die Entscheidung, welche Arbeiten zu besprechen sind, von der persönlichen Stellungnahme des Autors abhängen muß. Dagegen wäre es doch zu wünschen, daß die Literaturverzeichnisse einigermaßen vollständig wären.

Försterling.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

19. Band. Jahrgang 1922. Heft 3.

Das Problem des absoluten Raumes.

In historisch-kritischer Behandlung.

Von **Hugo Dingler.**

Das Problem des absoluten Raumes existiert in voller begrifflicher Schärfe erst seit Isaak Newtons Fundamentalwerk „Philosophiae naturalis principia mathematica", das, im Jahre 1686 im Manuskript der Royal Society vorgelegt, 1687 im Drucke erschien. Dennoch aber konnte sich seitdem keine allgemein anerkannte Lösung des Problems durchsetzen; schon A. Voß hat mit sicherem kritischen Blick in seinem Bericht „Über die Prinzipien der rationellen Mechanik" (Enzykl. d. mathem. Wissensch. IV, 1, S. 38, Leipzig 1901 [1])) hierauf deutlich hingewiesen. So ist es denn vielleicht am Platze, das Problem einmal wieder in seinen inneren Zusammenhängen einer neuen Überlegung zu unterziehen, um so mehr, als eine zusammenfassende Behandlung seit längerem nicht mehr ausgeführt wurde. Es soll dabei die wichtigere Literatur, soweit sie in Betracht kommt, in ihrer Bedeutung für die Entwicklung der Probleme gekennzeichnet werden, gleichzeitig werden neue Gesichtspunkte diese Probleme verschiedentlich in neuem Lichte erscheinen lassen. Da schon die Newtonschen Aufstellungen selbst oft nicht in ihren feineren Begründungen ganz verstanden worden zu sein scheinen, so empfiehlt es sich wohl, diese zuerst näher zu betrachten.

Newton bedient sich in seinem Werke einer Darstellungsform, die sich an diejenige anschließt, welche Euklid für die Geometrie angewandt hatte, und die jetzt unter dem Namen der axiomatischen bekannt ist; wenn es ihm auch nicht gelingt, und beim Stande seiner Anschauungen auch nicht gelingen konnte, in den Grundlagen die gleiche Strenge zu erreichen, die Euklid gelang.

Er beginnt sein Werk mit acht Definitionen, die sich auf die Begriffe Masse, Bewegung, Zentrifugalkraft beziehen. An diese schließt sich ein längeres Scholium an, das sich mit den Begriffen des abso-

1) Siehe auch A. Voß „Über die mathematische Erkenntnis", S. 129 (Kultur der Gegenwart III, 1, Leipzig 1914).

luten und relativen Raumes und der absoluten und relativen Zeit beschäftigt. Dieses Scholium, das also, wie wir heute sagen würden, die Frage der Bezugssysteme behandelt, wird uns im folgenden noch besonders zum Gegenstande der Betrachtung werden. Ein weiterer Abschnitt, überschrieben „Axiomata sive leges motus“ bringt dann seine berühmten drei Bewegungsgesetze, nebst sechs Corrolarien und einem Scholium. Dann kommen die drei eigentlichen Bücher der Schrift: De motu corporum liber primus und secundus, De mundi systemate liber tertius (von der Bewegung der Körper 1. und 2. Buch, 3. Buch vom System des Weltalls).

Es steht also der Newtonsche absolute Raum zur Diskussion. Dieser ist nun viel angefochten worden. Insbesondere auch und am erfolgreichsten von Ernst Mach.

In seinem klassischen Werke „Die Mechanik in ihrer Entwicklung historisch-kritisch dargestellt“ (1. Aufl. 1883, 8. Aufl. 1921) wendet er sich ausdrücklich in längeren Ausführungen gegen die Newtonschen Aufstellungen, indem er zeigt, daß alle Geschwindigkeiten, alle Massen und demnach auch alle Kräfte relativ sind (7. Aufl. S. 223). „Alle unsere Grundsätze der Mechanik sind ... Erfahrungen über relative Lagen und Bewegungen der Körper ... Niemand ist berechtigt, diese Grundsätze über die Grenzen der Erfahrung hinaus auszudehnen. Ja diese Ausdehnung ist sogar sinnlos, da sie niemand anzuwenden wüßte.“

In der Tat, jede Bewegung, die wir feststellen, stellen wir fest als stattfindend entweder gegen andere Gegenstände oder gegen uns selbst, stets aber relativ zu irgend etwas[1]. Betrachtet man also die Physik nur unter dem Gesichtspunkte solcher empirischer Einzelfälle, und dies ist im ganzen die Stellungnahme Ernst Machs in dieser Frage, dann ist ein absoluter Raum, der unabhängig vom einzelnen Körper bestehe, wie Newton es möchte, ein Undenkbares. Aber noch von einem anderen Gesichtspunkt, der ganz unabhängig ist von jeder erkenntnistheoretischen Stellungnahme, ist er undenkbar. Der absolute Raum müßte als ein objektives empirisches Ding auch existieren als leerer Raum, d. h. als ein solcher, der nichts mehr in sich hat, auf das etwas bezogen werden könnte. Als absoluter Raum soll er aber gerade derjenige sein, auf den alles bezogen wird. Damit ist er in dieser Auffassung als widerspruchsvoll nachgewiesen, und er kann also mindestens als ein empirisch objektives

1) Denn das Kennzeichen, daß eine „Bewegung“ stattgefunden hat, ist, daß ein Ding nicht mehr die gleiche Lage relativ zu gewissen anderen Dingen einnimmt.

Ding nicht existieren. Aber der Angriff Machs auf Newtons absoluten Raum war nicht der erste solche. Es hatte schon mancherlei solche Angriffe vorher gegeben und wir wollen nur kurz noch den berühmtesten solchen streifen. Er geschah noch zu Lebzeiten Newtons, der von 1643—1727 lebte, und der Angreifer war kein Geringerer als Gottfr. Wilh. Leibniz (1646—1716). Leibniz kam in den letzten beiden Jahren seines Lebens in eine schriftliche Auseinandersetzung mit einem nahen Anhänger Newtons, dem englischen Geistlichen Clarke (1675—1729). (Clarke stand u. a. als Übersetzer von Newtons Optik ins Lateinische Newton besonders nahe.) Und in diesen, die letzterer später veröffentlichte, ist einer der Hauptstreitpunkte der absolute Raum, den Leibniz scharf angreift. Und zwar wendet sich Leibniz gegen den „reellen absoluten Raum", der als ein unabhängig von allen Körpern Vorhandenes nach der Ansicht der Newtonianer bestehen solle. Er versucht zu beweisen, daß die Annahme des absoluten Raumes dem Prinzip vom zureichenden Grunde widerspreche, indem er sagt, es sei dann kein zureichender Grund vorhanden, warum Gott die Welt gerade so in den Raum gelegt habe, wie sie liegt, und nicht etwa unter Vertauschung von zwei Seiten. Nach seiner Ansicht sei der Raum nichts als die Ordnung der Körper.

Clarke verteidigt mit nicht sehr großem Erfolg dagegen die Newtonsche Ansicht. Seine Argumente sind nicht sehr glücklich und wir werden, um die Newtonsche Ansicht kennen zu lernen, uns am besten zu diesem selbst wenden.

Ehe wir nun an die Beurteilung der Überlegungen irgendwelcher Forscher herantreten, wollen wir uns eine Maxime bilden, nach der wir dabei verfahren wollen, um nach bester Möglichkeit den einzelnen Forschern gerecht zu werden. Die Schriftsteller, mit denen wir es hier zu tun haben, sind, dies können wir wohl aussprechen, so sehr von der Aufgabe durchdrungen, nur und allein die Wahrheit, wie sie ihnen nach bestem Wissen und Gewissen sich darstellt, wiederzugeben, und andrerseits haben sie in ihren Schriften so viel Kraft und Sicherheit des Denkens bewährt, daß wir ohne weiteres annehmen und als Maxime unserer Beurteilung aufstellen können, daß sie in ihren Aufstellungen stets irgend etwas Richtiges im Auge gehabt haben. Die Vorstellungen und inneren Anschaulichkeiten, die sie hatten, und die sie in ihren Worten wiederzugeben versuchen, werden also bei ihnen stets irgendwie eine vernünftige Provenienz aus den Dingen und Verhältnissen selbst gehabt haben. Wenn nun dann zwischen verschiedenen solchen Forschern solche Gegensätzlichkeiten

auftreten, wie wir sie bei Newton und Ernst Mach in der Frage des absoluten Raumes finden, dann müssen wir gerade hier unsere eben formulierte Maxime anzuwenden suchen. Dann aber ergibt sich für uns die Arbeitshypothese, daß Newton mit seinem Begriffsungetüm[1]) des absoluten Raumes, das Mach mit Recht als metaphysisch ablehnt und aus einem Hange Newtons zum Metaphysischen erklärt, doch wenigstens zum Teil etwas Vernünftiges gemeint haben müsse. Es wäre sicher in verschiedenster Hinsicht von Interesse, sich darüber klar zu werden. Es könnte sein, daß eine genauere Betrachtung hier noch einige Gesichtspunkte zutage bringt, die einiges Licht auf Newtons Meinung werfen. Wir werden zunächst sehen, wie Newton seinen absoluten Raum definiert.

Im Scholium zu seinen Definitionen spricht Newton über Raum, Zeit und Bewegung. Er sagt zunächst: „Die Begriffe Zeit, Raum, Ort und Bewegung, da sie allen sehr bekannt sind, definiere ich nicht. Man muß bemerken, daß die gewöhnliche Menge diese Größen nicht anders als aus der Beziehung zu den Sinneswahrnehmungen erfaßt. Und daher entstehen gewisse Vorurteile, zu deren Vermeidung es dient, jene in absolute und relative, wahre und scheinbare, mathematische und gewöhnliche zu unterscheiden.“ (Ausgabe Amstelod. 1714, S. 7)[2]). Hier ist schon eine für Newtons Erkenntnistheorie ganz fundamentale Unterscheidung. Wohl in weiterer Auswirkung alter platonischer Philosophie unterscheidet Newton scharf auch stets im weiteren Verlaufe seines Werkes zwischen „Mathematik“ und „dem sinnlich Gegebenen“. Er ist sich vollkommen darüber klar und spricht es auch mehrfach deutlich aus, daß die Mathematik nur sozusagen logische Formen auf Vorrat schaffen könne, welche dann davon in der Welt zur Anwendung gelangen könnten, dies sei eine ganz andere Frage.

So sagt er z. B. in der Einleitung zum 3. Buche (l. c. S. 356): „In den vorhergehenden Büchern habe ich die Prinzipien der Philosophie gegeben, aber nicht die philosophischen, sondern nur die mathematischen, auf Grund deren natürlich in philosophischen Fragen disputiert werden kann.“ (In libris praecedentibus principia Philosophiae tradidi, non tamen Philosophica sed Mathematica tantum, ex quibus videlicet in rebus Philosophicis disputari possit.)

Er stellt auf die eine Seite die Begriffe absolut, wahr, mathematisch, auf die andere Seite die Begriffe: relativ, scheinbar, gewöhn-

1) Wie Mach es nennt: Vorw. zur 7. Aufl. d. Mechanik.

2) Ich zitiere nach der verbreiteten „Editio ultima“ Amstelodami 1714.

lich, aus der Sinneswahrnehmung stammend, populär. So wird ihm der absolute Raum der Vertreter der reinen Idee in letzter Abstraktion und Vollkommenheit, während jeder relative Raum ihm nur ein empirisches Einzelding bedeutet, das mit der Unvollkommenheit alles sinnlich Wahrnehmbaren behaftet ist.

Dann folgen Newtons berühmte Definitionen des Unterschiedes zwischen absoluter Zeit und absolutem Raum einerseits und dem relativen Zeit- und Raumbegriff andrerseits. Ich darf sie kurz wiederholen:

1. „Die absolute, wahre oder mathematische Zeit verfließt an sich und nach ihrer Natur ohne Beziehung auf irgendein äußeres Ding gleichmäßig. Sie wird auch mit anderem Namen als „Dauer" bezeichnet. Die relative, scheinbare und gewöhnliche Zeit ist ein wahrnehmbares und äußerliches (genaues oder ungenaues) Maß irgendeiner Dauer mittels einer Bewegung, dessen man sich an Stelle der wahren Zeit bedient (z. B. Stunde, Tag, Monat, Jahr).
2. Der absolute Raum, seiner Natur gemäß ohne Beziehung auf irgendein äußeres Ding, bleibt immer gleich und unbeweglich. Der relative Raum ist ein Maß oder irgendeine bewegliche Ausmessung dieses [absoluten] Raumes, die von unseren Sinnen durch ihre Lage Körpern gegenüber definiert wird; und vom Volke für den unbeweglichen Raum genommen wird: wie es z. B. geschieht mit der Ausmessung des unterirdischen Raumes, des Luft- oder Himmelsraumes durch seine Lage gegenüber der Erde. Absoluter und relativer Raum sind dasselbe nach Art und Größe, aber sie bleiben nicht immer dasselbe nach ihrer Anzahl. Denn wenn die Erde z. B. sich bewegt, dann wird unser Luftraum, der relativ und in bezug auf die Erde immer identisch bleibt, jetzt ein Teil des absoluten Raumes sein in den der Luftraum übergeht, jetzt irgendein anderer Teil und so in absoluter Hinsicht immer sich ändern."

Hier ein kurzes Wort über die Begriffe „absolut" und „relativ". Absolut kommt von lat. absolutus, abgelöst, im Sinne: losgelöst von jeder Beziehung.

Relativ kommt von lat. relativus, zurückbezogen, auf anderes bezogen.

So stellen also diese beiden Begriffe eigentlich nur den kontradiktorischen Gegensatz von: „auf etwas anderes bezogen" und „nicht auf etwas anderes bezogen" dar.

Betrachten wir nun, unserem Grundsatz gemäß, welchen Gebrauch Newton von seinem absoluten Raume macht, so können wir sagen, der absolute Raum dient Newton als letztes Koordinatensystem, auf das alle übrigen Vorgänge bezogen werden. Nennen wir ein solches „letztes Koordinatensystem“ ein „Fundamentalkoordinatensystem“[1] (F.K.S.), dann ist es verständlich, wenn wir sagen: ein F.K.S. ist insofern als absolut zu bezeichnen, als alle übrigen Systeme auf dasselbe bezogen werden sollen, während es selbst auf kein anderes Koordinatensystem bezogen ist.

Nun ist es ohne weiteres einleuchtend, daß ein solches F.K.S. sehr wünschenswert wäre, — wir werden auf die Gründe hierfür noch zu sprechen kommen.

Warum nun Newton ein F.K.S. sozusagen wünscht, dafür gibt es neben gewissen metaphysischen Liebhabereien, die, wie Mach schon sagte, sicher bei ihm eine gewisse Rolle spielen, auch einen sehr wichtigen praktischen Grund. Es ist dies der Wunsch nach einer eindeutigen Beziehbarkeit der Bewegungsvorgänge. Selbst angesichts der Tatsache, daß wir rein empirisch nur die Bewegung zweier Körper relativ zueinander feststellen können, könnten wir doch aus rein praktischen Gründen versuchen, ob sich nicht geeignete Verabredungen so treffen lassen, daß wir die Bewegungsgänge in der Art eindeutig beschreiben können, daß eindeutige Aussagen über Ruhe und Bewegung der Körper zustande kommen.

Nun hat schon der Gedanke eines solchen Fundamentalkoordinatensystems gewisse philosophische Konsequenzen. Stellen wir uns auf den extrem empiristischen Standpunkt, wonach alles, was in den exakten Wissenschaften ausgesprochen wird, uns von der Natur, der Realität, als solches zwingend vorgegeben sein muß und wonach wir umgekehrt nichts in diesen Wissenschaften aussprechen wollen, ohne ein solches reales Vorgegebensein, dann ist es klar, daß wir in der Physik nur von Bewegungen von zwei Körpern relativ zueinander sprechen dürfen, denn nur das bietet sich dem naiven Beschauer scheinbar unmittelbar dar.

Newton steht aber, wenn er auch sonst, wie wir noch sehen werden, aus bestimmten Gründen stark empiristischen Anschauungen zuneigt, nicht auf diesem extremen Standpunkt. Seine Grundidee ist doch immer, wie wir es heute ausdrücken würden, und wie auch die

---

1) Der Ausdruck findet sich z. B. bei Cassierer, Substanzbegriff und Funktionsbegriff.

von Leibniz war: die eindeutige Beschreibung aller Naturerscheinungen, darunter also auch der Bewegungen.

Der Grund dieser Anschauung bei Newton ist bei näherem Zusehen sehr einleuchtend. Er liegt in dem Wunsche, für alles in der Natur eine Ursache zu haben und es so „kausal zu erklären“, auch für die einfachen Translationen. Dann aber muß es eindeutig festgelegt sein, welche Bewegung als Translation anzusprechen ist, und welcher Körper in Ruhe ist. Die tieferen Zusammenhänge werden uns im weiteren noch sichtbar werden.

Zunächst wollen wir zusehen, was Newton weiterhin ausführt.

Newton sagt (l. c. S. 7):

„Die absolute Zeit wird in der Astronomie von der relativen unterschieden durch die Gleichung der gewöhnlichen Zeit. Die natürlichen Tage nämlich sind ungleich, sie werden im gewöhnlichen Leben zum Zwecke der Zeitmessung als gleich gerechnet. Diese Ungleichheit korrigieren die Astronomen, um mittels der richtigeren Zeit die Himmelsbewegungen zu messen. Es kann sein, daß es keine derart gleiche Bewegung gibt, daß mit ihr die Zeit exakt gemessen werde[1]. Beschleunigt und verzögert werden können alle Bewegungen, der Fluß der absoluten Zeit kann nicht geändert werden. Dasselbe ist die Dauer [= absolute Zeit] und die Fortdauer der Existenz der Dinge; ob die Bewegungen schnell, langsam oder Null sind: deshalb wird diese von ihren sinnlich wahrnehmbaren Maßen mit Recht unterschieden, und aus diesen mittels der ‚Aequatio astronomica‘ gewonnen. Die Notwendigkeit aber dieser ‚Aequatio‘ zur Bestimmung der Phänomene wird bald durch das Experiment der Pendeluhr, bald durch die Finsternisse der Jupitertrabanten bewiesen.“

Was Newton eigentlich hier behandelt, ist das grundlegende Problem der wissenschaftlichen Erkenntnistheorie. Er hat einmal den Begriff der absoluten Zeit, der ein letztes Ideal darstellt, und andererseits den Begriff der relativen, der sinnenmäßigen Zeit, wie wir etwa sagen würden: der empirischen Zeit. Und was er hier darzulegen versucht, ist das Verhältnis der beiden zueinander. Einen Vorgang, der vollkommen der idealen Zeit entspricht, gibt es vielleicht gar nicht. Damit deutet Newton seine Meinung dahin an, daß vielleicht die realen Vorgänge, welche in gleichen Zeitabschnitten zu verlaufen scheinen, immer nur Annäherungen an eine wahre Zeitgleichheit sind. Dann müßte natürlich unser Streben dahingehen, solche (etwa perio-

1) Die Sperrungen in den Übersetzungen rühren von mir her.

dische) Vorgänge zu finden, die Abweichungen, welche diese natürlichen Vorgänge den wahren gegenüber noch falsch machen, kennen zu lernen, und entweder rechnerisch oder experimentell zu eliminieren. Diese Abweichungen der sinnlich meßbaren Zeitvorgänge von der reinen oder absoluten Zeit nennt Newton die „aequatio astronomica", die „Zeitgleichung", ein Begriff, der sich auch in der heutigen Astronomie noch in dem speziellen Falle findet, daß der Unterschied zwischen der wahren Sonnenzeit und der mittleren Sonnenzeit, welch' letztere ja auch ein Idealbegriff ist, so genannt wird. Hierauf bezieht sich auch die letzte Bemerkung Newtons. Denn die Differenz zwischen der wahren und der mittleren Sonnenzeit war erst durch Huygens' Erfindung der Pendeluhren (Horologium oscillatorium, Paris 1673, Patent von 1657) zutage getreten, da vorher die Uhren bis auf 20 und mehr Sekunden im Tage fehlerhaft gingen. Auch die Verfinsterung der Jupitertrabanten, welche Olaf Römer zu der im Jahre 1675 veröffentlichten Entdeckung der Lichtgeschwindigkeit führte, bedeutete den Anlaß zu einer weiteren Korrektur der beobachteten Vorgänge in bezug auf die Zeit und die Reduktion einer relativen Zeitmessung (eben mittels der Bewegung der Jupitermonde) auf die ideale oder absolute Zeit, wie sie nach den Bewegungsgesetzen der Gestirne berechnet wurde. Bei dem Erscheinen von Newtons Werk waren diese Entdeckungen noch neu genug, um als aktuell gelten zu können.

Newton fährt nun fort, und dies ist eine überaus wichtige Stelle (l. c. p. 7):

„Wie die Ordnung der Teile der Zeit unveränderlich ist, so auch die Ordnung der Raumteile.

Sie mögen bewegt werden von ihren Orten und werden [in diesem Falle] bewegt werden (sozusagen) aus sich selbst. Denn Zeiten und Räume sind gleichsam [die Standplätze] die Basen [Loca] ihrer selbst und aller Dinge. Alle Dinge werden eingeordnet [wörtlich: eingeortet] in die Zeit, was die Ordnung ihrer Sukzession, in den Raum, was die Ordnung ihrer Lage betrifft. Es gehört zu ihrem Wesen, daß sie Bezugssysteme [Loca] sind, und es ist absurd, daß die primären Bezugssysteme [Loca primaria, Ur-Örter] sich bewegen. Diese sind also absolute Basen, und nur Translationen von diesen Orten sind absolute Bewegungen." „De illorum essentia est ut sint Loca: et loca primaria moveri absurdum est" heißt der wichtigste Satz.

Newton gebraucht den Plural Loca in zwei Bedeutungen. Einerseits spricht er häufig (z. B. l. c. S. 4) von corporum loca, den Orten der Körper. Hier sagt er, daß Zeiten und Räume quasi loca seien

sowohl ihrer selbst als aller Dinge überhaupt. Das „quasi" zeigt schon, daß das Wort loca hier in einem uneigentlichen Sinne gebraucht ist, was auch daraus erhellt, daß auch die Zeiten so bezeichnet werden. Es ist klar, daß Newton damit sagen will, daß Raum- und Zeitgrößen die Bestimmungsstücke für die Einordnung aller Dinge in die Ordnung unserer Gesamtwelt sind. (Ich habe sie verschiedentlich aus ähnlichem Gedankengang heraus als „Messungsbasis" bezeichnet). Ganz besonders wichtig in dieser Richtung ist aber die Bemerkung: „daß es absurd sei, daß die ersten Basen bewegt werden". In der Tat, übersetzen wir das Wort loca in seiner philosophischen Bedeutung als „Bezugssystem", was dasselbe bedeutet wie „Basis", dann haben wir den Satz, daß es absurd sei, daß die ersten Bezugssysteme oder Bezugsbasen sich bewegen. Dieses erste Bezugssystem im Raume ist aber nichts anderes als unser F.K.S. und wir erkennen, daß Newton implicite eine vollkommene Vorstellung von der Identität seines absoluten Raumes mit dem F.K.S. besaß, und daß ihm die Notwendigkeit des absoluten Raumes nicht etwa nur ein metaphysisches Bedürfnis, sondern auch eine logische Notwendigkeit war. Denn es ist ihm nach dem Gesagten selbstverständlich, daß es loca primaria „gibt", bzw. daß sie mit Notwendigkeit in der exakten Wissenschaft auftreten, daß man sie dort braucht. Führt man aber loca primaria ein, dann sind sie auch, wie man leicht beweist, ohne Bewegung. Denn Bewegung bedarf einer Beziehung auf ein Koordinatensystem. Ein F.K.S. hat aber kein K.S., auf das es selbst bezogen werden könnte, so ist der Begriff der Bewegung eines F.K.S. sinnlos. Daß man aber loca primaria, ein F.K.S. brauche, ist ihm aus seinem Bedürfnis nach Eindeutigkeit einfach selbstverständlich.

Aber Newtons Satz, daß loca primaria moveri absurdum est, bezieht sich nicht nur auf den Raum, sondern, und das macht ihn noch interessanter, auch auf die Zeit. Hier müssen wir das moveri mit „sich verändern" übersetzen, da „bewegen" sinnlos ist, Newton auch im vorhergehenden Abschnitt von „mutari" spricht. Dann aber sagt der Satz, daß es sinnlos ist, anzunehmen, daß die „Fundamental-Zeit", welchen Begriff wir in Analogie zum F.K.S. uns bilden können, sich ändere. Der Beweis hierfür ist der gleiche wie der eben für den Raum geführte[1]).

1) Die naheliegende Anwendung dieses Gedankenganges auf gewisse Überlegungen der Relativitätstheorie habe ich in „Physik und Hypothese", III. Teil, gezogen (S. 172f.).

Als Zeitdefinition (die wir im 2. Teil dieser Abhandlung implicite brauchen werden) benutzen wir einen einfachen periodischen Vorgang, etwa das Pendel, wobei dessen Unbeeinflußtheit von sonstigen (störenden) Vorgängen selbst wieder einer allmählich immer besseren Herausarbeitung (Prinzip der Genauigkeitsschichten) unterliegt.

Wie schon Newton sagt, haben wir keine Sicherheit, daß es irgendeinen realen Vorgang in der Natur gibt, der garantiert gleichförmig verläuft. Auch die Drehung der Erde braucht nicht ein solcher zu sein; wenn sie auch praktisch weitgehend so benutzt werden kann, so kann sie doch nicht ein für allemal als letzte Definition des Zeitlaufs genommen werden. Die übrigen Festsetzungen, welche wir unsrer Mechanik zugrunde legen, erlauben nämlich „Kräfte zu erkennen", und es ist dann einfach eine Frage des Zufalles, ob solche Kräfte sich bei einer empirischen Zeiteinteilungsvorrichtung (Pendel, Erddrehung) geltend machen. Dies kann dann nur durch experimentelle Feststellung und Messung ausgemacht werden. Da aber niemals a priori bei einer einzelnen solchen Vorrichtung dies gesagt werden kann, so kann niemals eine solche einzelne empirische Vorrichtung zur Definition der wahren Zeit benutzt werden.

Mir scheint, daß Newton an dieser Stelle, die bisher nie hinreichend beachtet worden zu sein scheint, eine sehr wichtige und tiefliegende Einsicht erkennen läßt, welche auch auf die eigentlichen Grundvorstellungen, die seinem absoluten Raum zur Basis dienen, ein neues Licht wirft. Zunächst ist der Begriff Loca auf den Raum und Zeit angewandt eine sehr hohe Abstraktion, wie sie wohl zuerst an dieser Stelle bei Newton auftritt[1]), und etwa unserem „Bezugssystem" oder Bestimmungsstücke in einem sehr abstrakten Sinne genommen entspricht. Da er nicht sagt, daß absolute Räume und Zeiten dieses seien, sondern Räume und Zeiten überhaupt, so erkennen wir, daß er ganz allgemein Räume und Zeiten als erste Bestimmungsstücke, Messungsbasis, wie ich sagen würde, aller Dinge erfaßt hat, d. h. als diejenigen Begriffsbildungen, auf die alles andere bezogen wird. Und nun verstehen wir seinen Satz: loca primaria moveri absurdum est: Das, worauf alles übrige bezogen wird, selbst als veränderlich anzunehmen ist absurd, denn jede Veränderung bedürfte ja zu

1) In der Scholastik tritt der Begriff in diesem Sinne nach Versicherung der ersten Kenner auf diesem Gebiete nicht auf. Herr Geh. Rat Baeumker-München hatte die Güte, mir diesen Aufschluß zu geben. Ebensowenig im Altertum. Auf Analogieen des N'schen Gedankenganges zu gewissen Aristotelischen (z. B. dem *πρῶτον κινοῦν*) gehe ich hier nicht ein.

ihrer Feststellung etwas, worauf sie sich bezieht, das aber, worauf sich alles übrige bezieht, hat selbst nichts mehr, worauf es sich selbst bezieht, also kann auch an ihm keine Veränderung konstatiert werden.

So sehen wir, daß Newton hier eigentlich den Satz aufstellt, daß es absurd ist, ein F.K.S. (solange es ein solches ist) selbst als bewegt anzunehmen; und diesen Satz können wir durchaus unterschreiben, da er unabhängig ist von Newtons spezieller Auffassung des absoluten Raumes.

In dem gleichen Scholium sagt Newton (l. c. S. 7), nachdem er vorher von den Teilen des Raumes gesprochen hat: „Weil man aber diese Teile des Raumes nicht sehen und durch unsere Sinne voneinander unterscheiden kann, so wenden wir sinnliche Maßstäbe an ihrer Stelle an. Aus den Positionsverhältnissen nämlich und den Abständen der Dinge von irgendeinem Körper, den wir als unbeweglich betrachten, definieren wir die allgemeinen Orte, hernach auch beurteilen wir alle Bewegungen in Beziehung auf diese genannten Orte, insoweit als wir wahrnehmen, daß Körper von ihnen wegbewegt werden. So bedienen wir uns an Stelle der absoluten Örter und Bewegungen der relativen und dies aus Zweckmäßigkeitsgründen im täglichen Leben: in der Philosophie aber muß von der Sinneswahrnehmung abgesehen werden. Es kann nämlich sein, daß in Wirklichkeit überhaupt kein Körper in Ruhe ist, sodaß auf ihn die Orte und die Bewegungen bezogen werden könnten."

Hier ist nun wieder ein bedeutsamer Satz ausgesprochen. Betrachten wir diese Äußerungen Newtons näher, so sehen wir, daß er sich als einzige Möglichkeit eines F.K.S. ein solches vorstellt, das in einem einzelnen realen Körper verankert ist. Dieses F.K.S. wäre aus obiger Betrachtung über die loca primaria selbst unbeweglich, wie wir oben sahen, also auch der Körper, in dem es verankert ist. Aber Newton kennt einen Körper, dem er die Eigenschaft der Nichtbeweglichkeit zubilligen möchte, nicht, und meint, es gäbe vielleicht überhaupt keinen solchen, der „in Wirklichkeit in Ruhe ist". Diese letztere Äußerung hat natürlich nur einen Sinn, wenn Newton an ein real bestehendes und einführbares F.K.S. denkt, ein solches gewissermaßen „erschaut", ohne aber es schon explizit in Worten formulieren zu können. Nun, wir sind jetzt in der Lage, ein solches F.K.S., das nicht in einem bestimmten Körper verankert ist, zu besitzen, das Newton wahrscheinlich instinktiv gemeint, aber keineswegs wirklich gekannt hat. Dieses F.K.S. wird bestimmt nicht durch einen bestimmten Verankerungskörper, sondern phoronomisch durch alle Körper des zugänglichen Weltalls.

Immerhin erhebt sich die Frage, ob es denn überhaupt möglich ist, bei der bekannten Eigenbewegung der Sonne, das sichtbare Weltall irgendwie als Bezugskörper zu benützen. Darüber brauchen wir nun glücklicherweise nicht näher nachzudenken, da die Astronomen fortwährend damit beschäftigt sind, ein solches Koordinatensystem, welches das leistet, herzustellen. Ich darf dieses mit dem Fixsternhimmel fest verbundene Koordinatensystem vielleicht kurz charakterisieren durch eine Formulierung des Heidelberger Astronomen August Kopff in seinen „Grundzügen der Einsteinschen Relativitätstheorie“[1]), die lautet: „in ihm ruhen die Sterne im Durchschnitt“. Dieses Koordinatensystem also, gegenüber dem die jeweils zugänglichen Fixsterne im Durchschnitt ruhen, ist das praktisch von den Astronomen benutzte F.K.S.[2]).

Aber die Astronomie hat hier ihr ganz bestimmtes Verfahren, das wir noch näher berühren werden, und das auf folgendes hinausläuft: Wenn wir die Gesamtheit alles im Raume sichtbaren zusammenfassen, dann gibt es ja nach Voraussetzung keinen wahrnehmbaren Gegenstand zur Zeit, relativ zu dem eine Bewegung derselben phoronomisch konstatiert werden könnte.

Setzen wir dies aber fest, dann heißt das mathematisch, daß sich dann die sämtlichen Bewegungen der Teilkörper dieser Gesamtheit im Durchschnitt aufheben werden. Man wird daher ein gegen diese Gesamtheit ruhendes Koordinatensystem (K.S.) als F.K S. wählen. Man bedarf dann offenbar keines einzelnen, dann als ruhend zu definierenden Körpers, um in ihm ein K.S. zu verankern, sondern man kann dann

1) Leipzig 1921, S. 119, Anmerkung.

2) In Newcomb-Engelmann „Populäre Astronomie“ (3. Aufl., hrsg. v. H. C. Vogel, Leipzig 1905, S. 523) steht z. B. nach der Darlegung, wie aus den Bewegungen der Fixsterne die Bewegung der Sonne zu erhalten sei, der Satz: „Nun sind die Sterne selbst aber auch bewegt, und man muß daher bei der Berechnung des Apex und der Geschwindigkeit der Sonne wiederum die Hypothese machen, daß sich diese wirklichen Bewegungen der Sterne im Mittel aufheben“ (von mir gesperrt). Nun ist hierzu zu bemerken, daß der Begriff „Hypothese“ hier wohl nicht zutreffend verwendet ist. Das „Machen dieser Hypothese“ ist nämlich in der Tat vom methodologischen Gesichtspunkte aus nichts anderes als die Einführung desjenigen Bezugssystems, das wir oben als astronomisches F.K.S. bezeichnet haben, und das eben durch diese Hypothese definiert wird. Es stellt sich also diese Maßnahme nicht als eine experimentell verifizierbare Hypothese dar, sondern ist vielmehr als eine von uns eingeführte Festsetzung, Definition, anzusehen.

eine in diesem F.K.S. feste Richtung oder einen festen Punkt definieren (innerhalb der momentanen Genauigkeit) durch seine relative Lage gegen die Gesamtheit der vorhandenen Körper, deren relative Bewegungen untereinander (innerhalb der momentanen Genauigkeit) bekannt sind[1]).

Theoretisch könnte es sein, daß bei weiterer Forschung ein solches K.S. sich selbst wieder als bewegt herausstellt (etwa dadurch, daß bisher unbemerkte Körper oder Körpersysteme entdeckt werden, wodurch das F.K.S. sich ändern kann, dann wird das neue F.K.S. erhalten als dasjenige, relativ zu dem diese Bewegung des alten stattfindet[2])), doch können wir hier nicht die sämtlichen vorliegenden Möglichkeiten, die der Astronomie angehören, durchdiskutieren[3]). Es kommt uns hier bloß auf das Prinzipielle an. Nur darauf sei noch hingewiesen, daß natürlich dieses F.K.S. niemals ein dauernd bleibendes ist, sondern ein seinem Wesen nach mit der sich ausbreitenden Kenntnis der uns umgebenden Sternenwelt sich immer wieder veränderndes. Und zwar findet diese Veränderung insofern stets in Richtung einer Verfeinerung statt, als die Korrekturen jeweils jenseits derjenigen Beobachtungs- und Messungsgenauigkeit liegen müssen, die (von offenbaren Irrtümern abgesehen) herrschte, als das letztvorhergehende F.K.S. festgestellt wurde.

Newton kennt also nur die beiden Möglichkeiten: Ein K.S. hängt an einem Körper, dann ist es ein relatives, oder es hängt nicht an einem Körper, dann ist es das absolute. Diese Disjunktion ist aber nur äußerlich vollständig, weil der Gegensatz zu „an einem Körper verankert“ auch lauten kann „nicht an einem Körper verankert“, sondern an vielen Körpern. Und diese Möglichkeit, die ja gerade bei unserem astronomischen F.K.S. zutrifft, hat Newton übersehen. Es ist sehr möglich, daß es tatsächlich keinen Körper gibt, der in unserem astronomischen F.K.S. ruht. Und dennoch ist dieses sozusagen „reell verankert“. Das astronomische F.K.S. ist in der Lage, alle phoronomischen Anforderungen des Newtonschen absoluten Raumes zu er-

1) Daß auch in unsrer Zeit hierüber keine volle Klarheit herrscht, zeigt z. B. die Bemerkung von Aloys Müller („Das Problem des absoluten Raumes und seine Beziehung zum allgemeinen Raumproblem“, Braunschw. 1911, S. 7): „Denn einmal können wir Bezugssysteme nur an gegebenen Körpern festlegen, über deren absolute Bewegung oder Ruhe wir nichts auszusagen vermögen.“ Diese sehr lesenswerte und zu wenig beachtete Schrift betont übrigens den Gesichtspunkt der Aufstellung eines eindeutigen Systems der Physik ausdrücklich.

2) Oder auf dem in der vorletzten Anm. dieser Arbeit angegebenen Wege (S. 206 Anm. 2).

3) Speziellere Ausführungen im „Nachtrag“.

füllen, ohne dessen von Newton angegebene Eigenschaft zu haben, völlig frei von jeder Beziehung auf Reales, auf die Sinnenwelt zu sein, die ihm ja jede reale Verwendbarkeit nehmen würde, die er übrigens auch bei Newton selbst nicht hat, insofern als doch z. B. die absolute Zeit durch die Zeitgleichung zu der gewöhnlichen Zeit in eine reale Beziehung gesetzt wird.

Wir vermögen auf Grund des Gesagten jetzt schon einige sehr grundlegende Verhältnisse der Gedankengänge der beteiligten Forscher klar zu erkennen.

Newtons unrichtige Disjunktion verbindet sich ihm naturgemäß leicht mit gewissen philosophischen Grundanschauungen ursprünglich platonischer Provenienz, mit denen er an die Dinge herantritt: so werden ihm die Koordinatensysteme erster Art (in einem bestimmten Körper verankert) die Repräsentanten der Welt der Sinnlichkeit, während das der zweiten Art (ohne Beziehung zu einem Körper) sich verknüpft mit der Welt der Ideen. Und diese Analogie wiederum bestärkt ihn in der Überzeugung von der Stringenz seiner Überlegung. Dabei hat er aber rein vorstellungsmäßig, wenn er vom absoluten Raum und der absoluten Zeit spricht, nach seinen eigenen Äußerungen durchaus Begriffe vor Augen, die in immer größerer Genauigkeit feststellbar und praktisch einführbar sind und faktisch immer mehr festgestellt und eingeführt werden (doch eben durch Operieren mit realen Dingen) und die auf diese Weise dennoch in reale Beziehungen zur Sinnenwelt treten, trotzdem sie zunächst Ideen sind. Diese ihm unbewußte Tatsache, daß sein sog. absoluter Raum dennoch nach und nach immer mehr real verankert wird, gibt seiner Vorstellung die Sicherheit der praktischen Verwendung. (Diese allmähliche Annäherung der Praxis an das Ideal würde dem entsprechen, was ich das Prinzip der Genauigkeitsschichten genannt habe.)

Was nun Ernst Mach an diesen Überlegungen als falsch empfindet, das ist eben Newtons Behauptung von der vollkommenen Unabhängigkeit des absoluten Raumes von jeder Sinnlichkeit. Mach ist sich klar, daß ein Begriff dieser Eigenschaft niemals in der Lage sein kann, ein verwendbares F.K.S. zu liefern und so lehnt er mit vollem Recht den Newtonschen absoluten Raum als metaphysisches Monstrum ab.

Newton gibt nun noch genau an, wodurch sich nach seiner Ansicht und Absicht absolute und relative Bewegung voneinander unterscheiden. Er sagt (l. c. S. 7):

„Es unterscheiden sich aber absolute und relative Ruhe und Bewegung gegenseitig 1. durch ihre Eigenschaften und 2. Gründe und 3. Wirkungen[1]). Es ist eine Eigenschaft der Ruhe, daß wahrhaft [= absolut] ruhende Körper unter sich ruhen. Und so, da es möglich wäre, daß irgendein Körper in der Region der Fixsterne oder weit jenseits absolut ruht; man aber aus der gegenseitigen Lage der Körper in unseren Regionen nicht wissen kann, ob deren irgendeiner die gegebene Lage bewahre relativ zu jenem Weitentfernten oder nicht, so kann die wahre [= absolute] Ruhe aus der gegenseitigen Lage dieser nicht definiert werden.“ Jetzt zu den „Eigenschaften“:

1. „Es ist eine Eigenschaft der Bewegung, daß Teile, welche gegebene Lagen bewahren [beibehalten] gegenüber dem Ganzen, an der Bewegung ebendieses Ganzen teilnehmen. Denn die Teile von Rotierendem versuchen alle sich von der Drehungsachse zu entfernen und die lebendige Kraft von Fortschreitendem entsteht aus der vereinigten lebendigen Kraft der einzelnen Teile. Laufen also bewegte Körper um, so bewegen sich auch die Teile, die in den Umlaufenden relativ ruhen. Und deshalb kann die wahre absolute Bewegung nicht definiert werden durch Translation in der Nachbarschaft von Körpern, welche wie Ruhende aussehen. Es müssen nämlich äußere Körper nicht allein ruhend aussehen, sondern auch wirklich [= absolut] ruhen. Im übrigen werden alle eingeschlossenen Teile, außer an einer Translation aus der Nachbarschaft der Umlaufenden auch an der absoluten Bewegung der Umlaufenden teilnehmen; und bei Fortfall jener Translation nicht wirklich [= absolut] ruhen, sondern nur wie ruhend aussehen. Es verhalten sich nämlich die Umlaufenden zu den Eingeschlossenen wie der äußere Teil eines Ganzen zum inneren Teile, oder wie die Schale zum Kern. Wenn aber die Schale sich bewegt, dann bewegt sich auch der Kern, abgesehen von einer Bewegung aus der Nachbarschaft der Schale, wie ein Teil des Ganzen.

Der vorstehenden Eigenschaft ist es verwandt, wenn bei bewegtem Orte zugleich das [wörtlich: Eingeortete] Örtliche sich bewegt; und so nimmt ein Körper, der von dem bewegten Orte bewegt wird, auch an der Bewegung seines Ortes teil. Also sind alle Bewegungen, die von bewegten Orten [aus] geschehen, nur Teile von ganzen und absoluten Bewegungen: und jede ganze [= absolute] Bewegung setzt sich zusammen aus der Bewegung des Körpers von seinem ersten Orte und der Bewegung dieses Ortes von seinem Orte und so von neuem,

1) Die Nummern hier und unten sind von mir eingefügt.

bis man gelangt zu einem unbewegten Ort, wie im Beispiel des Schiffers, das oben angeführt. So können ganze und absolute Bewegungen nur durch unbewegte Orte definiert werden: und daher habe ich diese [sc. die absoluten] auf unbewegte Orte, die relativen auf bewegliche oben zurückgeführt. Orte aber sind nur dann unbewegt, wenn sie ganz von Unendlich zu Unendlich die gegebenen gegenseitigen Lagen behalten [bewahren]; und so bleiben sie stets unbewegt und bilden denjenigen Raum, den ich „das Unbewegliche" nenne."

Hier dürfte nun Newton ganz unverkennbar das Fixsternsystem indirekt als beste Annäherung an seinen absoluten Raum schildern, nur in sehr abstrakter, von der Philosophie her bestimmter Sprache. In der Tat ist ja bei diesem die größte Beibehaltung der gegenseitig gegebenen Lagen vorhanden, die wir kennen.

Es ist das Fixsternsystem der Träger desjenigen F.K.S., zu dem bewußt oder instinktiv alle ernsten Forscher stets zurückgekehrt sind. Auch Carl Neumanns Bezugskörper α ist, wie ich gezeigt habe[1]), damit leicht in Verbindung zu bringen. In der Tat ist der Raum des astronomischen F.K.S., in dem die uns bekannten Fixsterne im Durchschnitt ruhen oder eine gemeinsame Bewegung haben, nichts anderes als ein idealer sogen. starrer, das ganze uns jeweils zugängliche Weltall umfassender „Körper", der zwar nicht als realer solcher Körper existiert, aber in die bestehende Realität durch uns hineinkonstruiert wird, um als „Bewegungsbasis" für alle Bewegungen zu dienen. In dieser Hinsicht deckt er sich in seiner Funktion ganz mit Neumanns Bezugskörper α[2]).

Neumanns Körper α hat ja eigentlich noch eine Funktion als Träger eines „Inertialsystems", doch werden uns die hierzu einschlägigen Überlegungen erst im 2. Teil beschäftigen[3]). Die Langeschen

1) Grundlagen der Physik, S. 118.

2) Aloys Müller hat in „Das Problem des absoluten Raumes", Braunschweig 1911, in hypothetischer Form darauf hingewiesen, daß, wenn alle Körper des Weltraumes wirklich ein endliches System bilden und dieses selbst hinsichtlich Rotation und Translation als starrer Körper gelten darf, Neumanns Bezugskörper α mehr als eine Fiktion wäre. Es ist ein empiristischer Standpunkt, den Müller offenbar dabei einnimmt.

3) Die Neumannschen Überlegungen sind enthalten in dessen überaus klaren und grundlegenden Schrift „Über die Prinzipien der Galilei-Newtonschen Theorie", Akademische Antrittsvorlesung am 3. November 1869. Leipzig 1870. Hier führt er seinen absolut starren Bezugskörper α ein, von dem er selbst schon andeutet (S. 26), daß es nicht nötig sei, daß

Formulierungen (siehe später) weisen keine Beziehung zum Fixsternhimmel auf.

Den Gedanken des Langeschen Inertialsystems mit den astronomischen Tatsachen verknüpft und damit wieder auf den eigentlichen Weg der Lösung eingelenkt hat erst H. v. Seeliger in seiner vielfach grundlegenden Abhandlung „Über die sogenannte absolute Bewegung", Berichte der bayr. Akad. d. Wiss., mathem.-phys. Kl. XXXVI (1906), S. 85—137. Hier geht er dem Langeschen Gedanken ganz in seiner formalen Fassung nochmals genau nach (in seiner Abhandlung „Das Inertialsystem vor dem Forum der Naturforschung", Wundts philos. Studien XX [1902], zieht sich L. Lange vor den gegen seine Überlegungen von Kleinpeter, Johanneson, Frege gerichteten Angriffen praktisch auf die formale Seite seiner Definition zurück) und behandelt die Machschen Gedanken. Seeliger behandelt hier implizite schon in grundlegender Weise das, was wir hier das astronomische F.K.S. nennen, so z. B. auch S. 108 in klassischer Formulierung die Tatsache, daß die Festlegung des F.K.S. ein unbegrenzter Prozeß ist.

Nachdem Newton so 1. Eigenschaften der absoluten Bewegung geschildert, nennt er nun noch 2. Gründe für sie und 3. Wirkungen, um so die verschiedenen Möglichkeiten, sie zu erkennen, zu zeigen.

Er sagt (l. c. S. 8): (NB. er sagt nirgends „die" oder „die einzigen" — es sind nur Beispiele).

2. „Ursachen, causae, durch welche sich die wahren und relativen Bewegungen voneinander unterscheiden, sind die Kräfte, die auf die Körper gewirkt haben, um die Bewegung hervorzubringen. Die wahre Bewegung wird weder erzeugt noch geändert, außer durch Kräfte, die auf den bewegten Körper selbst wirken: dagegen kann die relative Bewegung erzeugt und geändert werden ohne Kräfte, die auf diesen Körper wirken ... Umgekehrt wird die wahre Bewegung von Kräften, die auf den Körper wirken, immer geändert; dagegen wird die relative Bewegung von diesen Kräften nicht notwendig geändert."

3. Als effectus, Wirkung, an denen man eine absolute Bewegung erkennen könne, führt er an die Fliehkräfte bei Rotation. Dies ist bekanntlich nicht bei aller Bewegung der Fall und so sieht man, daß „effectus" niemals mit „Die Wirkung" übersetzt werden darf.

---

derselbe materiell sei. Nähere Ausführungen über diesen Punkt gibt er jedoch nicht. Schon hier weist Neumann auf die Schwierigkeiten einer reinen Relativitätstheorie hin (S. 17).

Bei Mach sind die proprietates (Nr. 1) ganz weggefallen[1]) und die effectus und causae erscheinen als die einzigen Kennzeichen der absoluten Bewegung. Dies gibt ein etwas schiefes Bild. Durch die proprietates charakterisiert sich der absolute Raum als der der Fixsterne, bzw. ein auf eine Newton noch nicht bekannte Weise eingebautes astronomisches F.K.S., wie wir das oben geschildert haben.

Newton weiß genau, was er tut. Und er tut es nicht allein geleitet von einem metaphysischen Bedürfnis, wie Mach meint, sondern weil er eine eindeutige Beschreibung der Bewegungen in der Welt haben will, und diese kann er nur von dem, was Newton loca primaria nennt, also von einem F.K.S. aus gewinnen. Von diesen loca primaria ist es aber sinnlos, eine Bewegung zu behaupten, aus welchem Grunde sie mit Recht den Namen eines absoluten Raumes tragen.

So sehen wir, daß Newton zu einem absoluten Raum schon aus rein logisch praktischen Gründen getrieben wird, weil er nur die Alternative kennt zwischen einer Verankerung eines F.K.S. in einem einzelnen bestimmten Körper oder ohne jede Beziehung auf irgend etwas Sinnliches. Da er nun einen solchen Körper, wie im ersten Falle verlangt, nicht kennt, ist er gezwungen, zum zweiten Falle zu greifen. Wir sahen, daß es aber noch eine dritte Möglichkeit gibt, die Newton nicht explizit bekannt war, es ist das von uns so genannte astronomische F.K.S. Wie nun diese phoronomischen Überlegungen mit den sonstigen Grundlagen der Mechanik zusammenhängen, wird zu untersuchen sein.

II.

Das Bisherige betrachtete die Frage von rein phoronomischem Standpunkte aus. Aber das Problem hat noch andere Seiten, und es ist sogar so, daß diese in einem gewissen Sinne erst seine wesentlichsten Schwierigkeiten erkennen lassen, die kurz gesagt im sog. Trägheitsprinzip liegen. Auch hier werden uns wieder Newtons eigene Worte am besten in die Probleme führen.

In dem zuletzt gegebenen Zitat sagt Newton, die wahre Bewegung werde gekennzeichnet durch die Kräfte, welche die Bewegung erzeugt haben. In der Tat, wenn es möglich wäre, die Kräfte absolut zu messen, und ihre Wirkung festzustellen, dann wäre eine nur von einer genau bekannten Kraft in genau bekannter Weise erzeugte Bewegung eine absolute Bewegung.

---

1) Da sie ihm offenbar bei seiner Einstellung als unwesentlich erschienen.

Ganz besonders deutlich wird uns dies, wenn wir das **Trägheitsprinzip** betrachten. *Newton* bringt es in der von *Galilei* gegebenen Form als erstes Gesetz seiner „Axiomata sive leges motus". Es lautet· „*Jeder Körper beharrt in seinem Zustande der Ruhe oder der gleichförmig geradlinigen Bewegung, soweit er nicht von auf ihn wirkenden Kräften gezwungen wird, diesen Zustand zu ändern.*"

Hier treten wiederum diese „Kräfte" auf, und diese scheinen es eigentlich zu sein, welche die absoluten Bewegungen definieren, und zwar nicht nur die Beschleunigungen. In folgendem Sinne.

Auch eine Translation ist ein realer Vorgang und von zweien solchen ist mindestens eine nicht als einfache Folge der Wahl unserer Darstellungsmittel (Bezugssysteme) im allgemeinen darstellbar. Dann aber fordert unser Wunsch nach kausaler Darstellung allen Geschehens die „Ursache" der Translation zu erfahren, die ja bei ihrer Entstehung in einer Kraft bestanden haben muß. Dies kann natürlich nur dann in (der für alle Darstellung der Realität geforderten) *Eindeutigkeit* geschehen, *wenn die Translation selbst in ihrem Vorhandensein und ihrem Maße eindeutig festgelegt ist.*

Wir müssen also *Newton* etwas näher nachgehen.

Wie definiert er seine „Kraft"? Bekanntlich als „Masse mal Beschleunigung". (Diese Beziehung ist schon in der 4. Definition enthalten.) Er nennt (Def. 4) drei Arten von Kräften: ex Ictu, ex Pressione, ex vi Centripeta" (Stoß, Druck und Fernkraft).

Dann muß er, um die Kraft zu kennen, Masse und Beschleunigung kennen. *Die Masse nun definiert er in Definition I. durch das Gewicht.* Dann braucht er nur noch die Beschleunigung und zu *dieser* bedient er sich eben des absoluten Raumes, um sie auch rückschließend dann zu gewinnen, wenn sie aufgehört und zu Translation geführt hat.

Dem widerspricht nun, wenn er später sagt, wie *E. Mach* übersetzt: „Die wirkenden Ursachen, durch welche absolute und relative Bewegungen voneinander verschieden sind, sind die Fliehkräfte von der Achse der Bewegung." Aber im Lateinischen kann es gerade so gut heißen: „wirkende Ursachen, durch welche absolute und relative Bewegungen voneinander verschieden sind, sind z. B. . . ."

Man kann also nicht sagen, daß *Newton* die absolute Bewegung *nur* aus ihren Zentrifugalwirkungen definiere. *Letzten Endes ist sie auch bei ihm tatsächlich durch den absoluten Raum definiert* (wie das auch aus dem hervorgeht, was er über die causae sagt).

Bei einer reinen Translation kann ihre Größe und das Maß ihrer Verschiedenheit von der Ruhe nur dann bestimmt werden, wenn ein F.K.S. vorhanden ist, das die Größe der Bewegung eindeutig definiert. Nur dann kann ich aus einer reinen Translationsbewegung heraus Rückschlüsse auf die Kraft ziehen, welche sie seinerzeit bei ihrem Beginne ausgelöst hat. Eine solche Möglichkeit des Rückschließens aber braucht Newton zur vollständigen kausalen Erklärung der Bewegung der Himmelskörper.

Hier kommt nun der öfter in der Literatur aufgetauchte Einwand, daß es verkehrt sei, etwas aussagen zu wollen über etwas, was keiner wirklichen Unterscheidung in der Realität entspricht. Dies ist nun ein Einwand, der nur gemacht werden kann auf Grund einer ganz einseitigen und in ihrer Notwendigkeit gänzlich unbewiesenen erkenntnistheoretischen Grundanschauung, die auf eine eindeutige kausale Darstellung aller Naturvorgänge verzichtet, und die auf einer Verkennung des Wesens unserer wissenschaftlichen Erkenntnismethoden beruht. Nach dieser Anschauung dürfte ich auf keinem Maßstab einen Nullpunkt einer Messungsskala anbringen, wenn die Natur mir nicht dort schon einen vorgemacht hat. So zeigt sich dieser Einwand aus einer Anschauung kommend, die eine künstliche, zwecklose, nur erschwerende Verengung unserer Darstellungsmittel der Natur darstellt.

Die Wahl eines F.K.S. würde, wenn sie sich tatsächlich ermöglichen ließe, was wir gleich sehen werden, nichts anderes bedeuten, als die Wahl eines solchen Nullpunktes. Und warum sollte ich, wenn sie möglich ist, und dadurch eine eindeutige kausale Darstellung ermöglicht wird, freiwillig und unnötig darauf verzichten (und zwar auf Grund einer einseitigen und völlig unbewiesenen Anschauung über die Art unserer wissenschaftlichen Erkenntnis)?

Hier kommen wir auf einen fundamentalen Unterschied zwischen Newton und Mach. Newton will eine eindeutige Festlegung und Beschreibung aller Vorgänge haben. Dazu ist nötig, daß ein einziges, allem zugrunde gelegtes Bezugssystem gewählt wird, eben ein F.K.S. Denn nur dann ist, wie wir sahen, genau unterschieden, welcher Körper als bewegt zu betrachten ist, welcher nicht.

Während also Newton darauf eingestellt ist, zugleich der Forderung der Eindeutigkeit und Vollständigkeit der Beschreibung der Naturerscheinungen mittels eines F.K.S. und dem Trägheitsprinzip Rechnung zu tragen, beschränkt Ernst Mach sein Interesse nur mehr

auf letzteres, da dieses das einzige enthalte, was erfahrungsmäßig über die Bewegungen ausgesagt werden könne. Wir sehen also, daß es hier Ernst Machs einzig auf das Erfahrungsmäßige gerichtete Denkart ist, die er theoretisch mit David Hume gemein hat, die in so schroffer Konsequenz bei diesem allen Umständen mit gleicher Gerechtigkeit Rechnung tragenden Gelehrten fast nur an dieser Stelle auftritt, wo sie allerdings von besonders weittragender Bedeutung geworden ist. Denn einzig und allein auf Machs Kritik der Newtonschen Aufstellungen sind gewisse Grundgedanken der Relativitätstheorie erwachsen. Daß aber Mach selbst stets gefühlt hat, daß an dieser Stelle noch wesentliche Schwierigkeiten liegen, geht daraus hervor, daß ihm zeit seines Lebens die betreffenden Partien seines Werkes in ihrem Inhalt „besonders quälend" waren[1]).

Nunmehr aber wollen wir zusehen, was es mit der Einwirkung des Trägheitsprinzips auf unser Problem der Raumorientierung auf sich hat.

Es erhebt sich nämlich die Frage, ob irgendein F.K.S., das wir wählen, auch die Eigenschaft hat, daß sich in ihm ein unbeeinflußter Massenpunkt dem Trägheitsgesetze entsprechend bewegt?

Wir wollen nach dem Vorgange von Ludwig Lange und Hugo v. Seeliger ein Koordinatensystem, in welchem das Trägheitsprinzip erfüllt ist, als ein „Inertialsystem" bezeichnen. Dann lautet also unsere Frage: Wird unser astronomisches F.K.S. auch ein Inertialsystem sein?

Hier ist nun eine prinzipiell wichtige Stelle dieses Problems, das einen völlig anderen Anblick gewinnt, je nachdem, ob man von empiristischem oder nicht empiristischem Standpunkte aus an es herantritt.

---

1) Siehe meine „Physik und Hypothese" (Berlin u. Leipzig 1921), S. 157. — Im Vorwort zu seinem posthumen Werke „Die Prinzipien der physikalischen Optik" (Leipzig 1921) lehnt denn auch Ernst Mach die aus seiner Kritik gezogenen Konsequenzen, wie sie sich in der Relativitätstheorie darstellen, ausdrücklich und energisch ab. Ich gebe zu, daß dies manchem, der in gewissen modernen Gedankengängen befangen ist, ein gewisses psychologisches Rätsel aufgeben mag. Von diesem Standpunkt aus aber kann man Ernst Mach nicht gerecht werden. Denn dieser stand, wenn er sich auch durch eine Verkettung von Umständen zu seiner vielfach empirischen Einstellung gezwungen fand, dennoch innerlich stets über seiner eigenen Anschauung, war nie ihr Gefangener. Wir werden darauf zurückkommen.

Stellen wir uns in der Tat einmal auf den empiristischen Standpunkt und nehmen an, daß man die Kräfte eindeutig empirisch festzustellen vermöge, d. h. daß bei der Feststellung derselben keinerlei Willkür unsererseits in Form von Definitionen auch nicht in den allerersten Prinzipien unterlaufe. Dann ergeben sich folgende Konsequenzen.

Man wird dann eine kräftefreie Bewegung als solche rein empirisch festzustellen vermögen. Es fragt sich aber dann:

1. Ob sie auch geradlinig und gleichförmig erfolgt. Um das zu sehen, bedarf man natürlich eines Koordinatensystems. Nun hat Lange (1885) gezeigt, daß man mit gewissen Einschränkungen zu drei beliebig bewegten Punkten ein Koordinatensystem stets so bestimmen kann, daß sie sich darin geradlinig bewegen, aber vom vierten ab kann man es nicht wissen. Es fragt sich also

2. ob, abgesehen von 1 oder 2 oder 3 Massenpunkten, von denen man es festsetzen kann, die übrigen kräftefreien Massenpunkte sich in bezug auf das betreffende Inertialsystem nach dem Trägheitsprinzip bewegen?

Man erkennt, daß dies vorauszusetzen soviel bedeutet, als ein ganz unerklärlich seltsames Verhalten von der Natur zu verlangen. Was in aller Welt sollte die Natur dazu veranlassen, daß alle diese kräftefreien Massenpunkte sich in ihren Bewegungen nach dem gleichen Inertialsystem richten? Und wenn es wirklich so wäre, wie sollte sich ein so merkwürdiges und spezielles Verhalten der „Natur“ jemals vernünftig erklären lassen? Wäre dies nicht die merkwürdigste Metaphysik, mindestens so merkwürdig als diejenige, welche Ernst Mach in dem absoluten Raume Newtons findet? Ja, wäre dies nicht tatsächlich selbst ein absoluter Raum, wenn auch nicht der feste Newtons, so doch einer, der aus dem Newtonschen durch die Gesamtheit aller seiner Translationen hervorgeht? Warum sollte dieser absolute Translationsraum weniger merkwürdig sein, wie der ruhende absolute Raum Newtons? Wir sehen hier, wieviel stille erkenntnistheoretische Überzeugungen bewirken können. Für Ernst Mach ist dieser Translationsraum deswegen nicht merkwürdig, weil er nach seiner Meinung „empirisch oder experimentell feststellbar“ ist. Die ungeheure Metaphysik, die in dem Glauben (denn etwas anderes als ein Glaube ist es letzten Endes nicht) an diese empirische Feststellbarkeit steckt, die kommt ihm deshalb nicht zum Bewußtsein, weil eben die Überzeugung von der empirischen Feststellung als einzigem Forschungsmittel der

Physik seine innerste Überzeugung war, mit der er von vornherein an die Dinge herantrat[1]).

Nun wird man, der empiristischen Anschauung entsprechend sagen, daß bisher noch alle Bewegungen sich ohne Widerspruch in den gebräuchlichen Inertialsystemen darstellen ließen, und man wird dies als empirischen „Beweis" empfinden dafür, daß in der Tat ein so merkwürdiges Verhältnis, wie es eben geschildert wurde, existiere[2]). Aber zunächst ist es gar nicht bewiesen, ob diese Erscheinung nicht auch ganz anders erklärt werden kann und nach der gleichen empiristischen Anschauung würden wir fortgesetzt der Möglichkeit gegenüberstehen, daß wir morgen eine kräftefreie Bewegung fänden, die in unserem Inertialsystem nicht dem Trägheitsprinzipe gehorcht. In diesem Falle würde unser ganzes bisheriges Darstellungssystem der Realität einer vollkommenen Katastrophe ausgeliefert sein. Vielleicht würde jemand vorschlagen, die Abweichungen der letztgefundenen kräftefreien Bewegung von der gleichförmig geradlinigen einer noch unbekannten Kraft zuzuschreiben. Aber, wenn dies geht, dann wären ja überhaupt noch unbekannte Kräfte möglich und es wären die Kräfte nicht, wie wir vorausgesetzt, empirisch gegeben und die kräftefreie Bewegung nicht empirisch feststellbar.

Dies führt uns dazu, einmal zu fragen, ob denn in der Tat die obige Voraussetzung, welche die Grundlage der empiristischen Anschauung in diesen Fragen bildet, daß nämlich die Kräfte empirisch eindeutig und unabhängig von unserer Definition gegeben seien, völlig stichhaltig sei. Wir sahen schon, daß Newton die Kräfte maß aus ihrer Wirkung aus Masse mal Beschleunigung. Wenn wir auch die Masse einmal als feststellbar betrachten, so hängt doch die Beschleunigung vom Koordinatensystem ab, und eben um die Aufsuchung von diesem handelt es sich ja.

---

1) Auch Aloys Müller bezeichnet l. c. S. 37 den absoluten Translationsraum als „absoluten" Raum, wenn er ihn auch sonst von seinem empiristischen Standpunkt aus nicht anstößig findet.

2) Wie ja auch für die sog. „Induktion", diesen lediglich ein Nichtwissen andeutenden Füllbegriff, stets als einziger Beweis vorgebracht wird, daß sie bisher immer sich empirisch bestätigt habe. Dies heißt aber die Induktion durch sich selbst beweisen, einen Zirkelbeweis dafür geben. Ohne also die experimentelle Beherrschung der Realität durch uns als praktische Tatsache nur im geringsten bestreiten zu wollen, zeigt dies, daß diese Tatsache jeder tatsächlichen Begründung, jeder Möglichkeit eines wirklichen Verständnisses und einer Feststellung ihrer Begrenzung in der öffentlichen Meinung der Wissenschaft entbehrt.

Kräfte sind entweder Nahkräfte oder Fernkräfte. Die ersteren können wir wieder unterscheiden in solche mit scheinbar direkt sichtbarer Ursache (Stoß z. B.) und ohne solche (z. B. Molekularkräfte). Nur bei den Nahkräften mit sichtbarer Ursache scheint es uns so, als ob wir direkt die „Kraft“ wahrzunehmen vermöchten. Aber näheres Zusehen zeigt, daß auch das nur ein Schein ist. In allen anderen Fällen aber ist auch dieser Schein nicht einmal da. Es wird fast stets die Größe der Kraft nach gewissen Regeln aus der Wirkung erschlossen. Auf jeden Fall aber wäre eine genaue Erforschung dieser schwierigen Verhältnisse nötig, ehe man behauptet, daß die Kraft empirisch gegeben sei, und man darauf die ganze Physik aufbaut.

Wir kommen so auf die Idee, einmal die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß die Kräfte uns nicht empirisch eindeutig, unabhängig von jeder Definition unsererseits gegeben seien.

Diese Möglichkeit hat zuerst Friedrich Poske (der Herausgeber der Zeitschrift für den physikalisch-chemischen Unterricht) in einer Abhandlung in der Vierteljahrsschrift für wiss. Philos. „Der empirische Ursprung und die Allgemeingültigkeit des Beharrungsgesetzes“ mit einem Nachwort von W. Wundt 1884 wenigstens indirekt in Erwägung gezogen, was in dem empiristischen 19. Jahrhundert eine Leistung von einer großen Unabhängigkeit des Geistes bedeutet.

Poske gewann die Auffassung, daß das Trägheitsprinzip überhaupt eines empirischen, experimentellen Nachweises gänzlich unfähig sei und eben dadurch erst seine strenge Allgemeingültigkeit gewinne. Poske sagt, daß „in allen Fällen, in denen eine Abweichung von der gleichförmigen Bewegung statthat, auf das Vorhandensein eines Bewegungs-Hindernisses oder einer Bewegungs-Ursache geschlossen werden muß. Dem Beharrungsgesetz kommt daher die wesentliche Funktion eines Kriteriums zu, ob eine äußere Kraft vorhanden ist oder nicht“.

Dadurch wird die Kraft im Sinne der Newtonschen Definition als proportional der Beschleunigung definiert und das Trägheitsgesetz verliert sofort seinen Charakter als eines seltsamen und in seinem Vorhandensein völlig unerklärbaren metaphysischen Naturgesetzes und gewinnt statt dessen die Funktion eines Kriteriums, eines Kennzeichens für uns, ob eine Kraft vorhanden ist oder nicht[1]).

1) Auch Ernst Mach sagt (Mechanik 7. Aufl., S. 134): „Man erkennt aber leicht, daß das Trägheitsgesetz gar kein besonderes Gesetz ist, sondern in der Galileischen Anschauung, daß alle bewegungsbestimmenden Umstände (Kräfte) Beschleunigungen setzen, schon mit enthalten ist“.

In der Tat entspricht dies auch der Praxis. Denn habe ich irgendeine Bewegung eines Körpers vor mir, dann sehe ich nach, ob sie dem Trägheitsprinzip entspricht, geradlinig und gleichförmig ist. Ist sie es, so sage ich, es wirkt keine Kraft auf diesen Körper. Ist sie es nicht, dann sage ich, es wirkt eine Kraft auf den Körper und die Größe der Abweichung seiner Bewegung vom Trägheitsprinzip mißt die Größe der vorhandenen Kräfte.

Man sieht sofort, daß, wenn also dies reine Definitionssache ist, ich am besten tun werde, mir ein F.K.S. zu suchen, auf das ich nun alle Bewegungen beziehe. Denn es ist klar, daß, um dieses Kriterium anwenden zu können, wir ein F.K.S. brauchen, auf das wir alle Bewegungen beziehen. Als dieses werden wir praktischerweise das astronomische F.K.S. wählen, dann ist dieses damit zugleich zum Inertialsystem ernannt[1]).

---

1) Ich möchte hier auf die sehr klaren, an L. Lange anknüpfenden Bemerkungen hinweisen, die A. Müller l. c. S. 17 macht und die sich mit den Poskeschen Ausführungen (die Müller nicht gekannt zu haben scheint) weitgehend decken. Aber Müller scheint sich der Tragweite dieser Gedanken und ihrer Konsequenzen nicht bewußt geworden zu sein. Er zeigt hier mit Klarheit, daß ohne eine universelle Annahme über das Trägheitsprinzip keine „Astromechanik" getrieben werden kann. Eigentlich sollte für ihn daraus (im Gegensatz zu Lange) folgen, daß eine empiristische Einstellung zum Trägheitsprinzip unmöglich ist. Offenbar ist ihm der Widerspruch seiner späteren, an Lange anknüpfenden Ausführungen zu diesen Bemerkungen nicht bewußt geworden. — Mehrfach ist in der Literatur der Versuch aufgetreten, eine andere Bestimmung des Kraftbegriffs zu geben, als die durch das Trägheitsprinzip. Manchen Autoren ist das eigentümliche Verhältnis, daß das Trägheitsprinzip eine Kraftdefinition zu enthalten schien, zum Anstoß des Nachdenkens geworden. Aber eine wirkliche Verfolgung der interessanten methodologischen Fragen, die dabei auftreten, scheint von niemand unternommen worden zu sein. Den meisten erscheint eine solche Möglichkeit aus dem Zeitgeiste heraus a priori so unglaublich, daß sie es gar nicht unternehmen, darüber genau nachzudenken. Diejenigen, welche durch ihre Theorie an einer rein experimentellen Auffassung des Trägheitsprinzips interessiert sind, versuchen eine davon unabhängige Kraftdefinition zu geben, doch kommt das, wie vorauszusehen, niemals über metaphysische Spekulationen hinaus (siehe z. B. L. Lange, Wundts Studien XX). Auch der Begriff der „Form", den G. Hamel in seinen auch für die Grundlegung wichtigen Schriften zur Mechanik zur Definition der Kraft benutzen möchte, dürfte sich nur schwer konkretisieren lassen. H. Hertz hat aus solchen Schwierigkeiten heraus ja eine Mechanik aufzubauen versucht, welche den Kraftbegriff überhaupt umgeht. Alle Schwierigkeiten fallen aber weg bei dem obigen Vorgehen.

Aber die Schwierigkeiten hören damit noch nicht auf. Soll ein Vorgehen, wie es sich Poske[1]) denkt, möglich sein, dann muß auch die Kraft, wo immer sie auftritt, ebenfalls in ihrer Abgrenzung letzten Endes eine Definitionssache sein. Denn sie ist ja eindeutig bestimmt als Ursache der Abweichung der Bewegung eines Körpers von der Trägheitsbewegung, genommen in bezug auf unser letzten Endes ebenfalls konventionelles astronomisches F.K.S.

Nun haben wir ja die Tatsache schon oben gestreift, daß die Kräfte uns doch nicht so frei von jeder definierenden Willkür unsererseits eindeutig gegeben sind, wie sich das der Empirist leicht vorstellt. Wir bemerkten ja schon, daß die Kräfte tatsächlich fast stets gemessen werden nach der Abweichung, die sie an der Trägheitsbewegung eines Körpers erzeugen. Und praktisch wird ebenfalls das astronomische F.K.S. schon immer als letztes Bezugssystem benutzt. Irgendeine Änderung in der Praxis der experimentellen Forschung führt also die vorstehende konventionelle Kraftdefinition nicht herbei, die Kräfte, wie wir sie in praktischer Definition kennen, behalten diese Definition und werden in keiner Weise verändert.

Man könnte nun noch meinen, daß zwar die Größe der Beschleunigung bei der Definition der Kraft von unseren Bestimmungen abhänge, und deshalb in der genannten Weise behandelt werden könnte. Weniger leicht aber wird man dies vielleicht bei der Masse zugeben. Aber auch hier zeigt ein näheres Zusehen manche Verhältnisse sehr anders als sie sich bei der empiristischen Anschauung zu präsentieren scheinen.

Betrachten wir z. B. die Masse des Jupiters, so wird diese berechnet aus der Umlaufszeit und der halben großen Achse des Planeten sowie den gleichen Größen für einen seiner kleinen Satelliten. Alle diese Größen kann man mittels direkter Beobachtungen dann auf Grund der Keplerschen Gesetze berechnen. Aber Kepler vermochte trotzdem die Masse dieser Körper nicht zu berechnen, ja, er dachte gar nicht daran, dies zu versuchen, was ihm auf Grund seiner Kenntnisse auch nicht hätte gelingen können, da er schon den Massenbegriff gar nicht hatte[2]). Erst Newton gelang es, und zwar auf Grund

1) Poske hat selbst seinen Gedankengang nicht weiter verfolgt, ihn auch meines Wissens später nicht mehr weiter behandelt.

2) An einer Stelle in der Einleitung zur „Astronomia nova . . . de motibus Stellae Martis" 1609 streift Kepler den Trägheitsbegriff ganz von ferne.

seines Gravitationsgesetzes. Durch Integration der auf Grund des Gravitationsgesetzes aufgestellten Bewegungsgleichungen der ungestörten Bahn eines Planeten gelangt man zu einer Beziehung, welche die vorgenannten beobachteten Größen mit der Masse der Sonne, der des Planeten und seines Satelliten verknüpft. Vernachlässigt man die Masse des Planeten gegen die Sonne und die des Satelliten gegen die des Planeten, wo sie paarweise additiv verbunden vorkommen, so gewinnt man eine Formel, in der das Verhältnis der Planeten zur Sonnenmasse nur in den obigen bekannten Größen ausgedrückt und damit berechnet ist.

Diese Überlegung zeigt uns, daß nicht etwa das Newtonsche Gesetz aus den Verhältnissen am Himmel experimentell bewiesen ist oder sein kann, sondern daß umgekehrt die Verhältnisse am Himmel durch das Newtonsche Gesetz erklärt werden. Das Newtonsche Gesetz liefert uns erst die Massen der Planeten. Es ist also nicht etwa so, wie der Empirist meint, daß die „realen Massen" uns sagen, welche Gesetze zwischen ihnen bestehen, sondern umgekehrt, das Gesetz, mit dem Newton an die Erscheinungen herantritt, liefert ihm und uns die Größe der Massen. Daß sich dann das Gesetz als erfüllt erweist, ist wohl kein Wunder mehr[1]). Allerdings hat Newton erst gewagt sein Gesetz zu publizieren, als er fand, daß der Mond gerade sich so verhält, wie es sein Gesetz verlangt. Aber an sich ist dies Verhalten des Mondes sozusagen ein reiner Zufall, denn es hätte ja auch ein widerstehendes Mittel dasein können, was bewirkt hätte, daß die Sache beim Monde nicht stimmt[2]). Newton hat sich

---

1) Ich habe dieses Verfahren, welches bestimmte Naturgesetze zur genauen Geltung bringt, als „Exhaustion" bezeichnet.

2) Es ist vielleicht hier die Stelle, eine allgemeine Bemerkung über den von mir oben benützten Begriff des „Zufalls" zu machen. Dieser hat an sich mit dem ebenso genannten Begriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung nichts zu tun. Ich möchte ihn daher etwa, wo es nötig, durch den Terminus „Gegebenheits-Zufall" unterscheiden. Dieser Begriff ist von fundamentaler Wichtigkeit, da er die Möglichkeit bietet, dazu beizutragen, die von jeder unklaren Metaphysik freien Grundlagen dafür zu liefern, was bisher durch den mystischen Begriff der „Induktion" bezeichnet wurde. Herrschte doch die Meinung, daß es gelinge, durch experimentelle Beobachtung an einem oder wenigen einzelnen Fällen allgemeine Gesetze erlangen zu können. Wie es zugehen solle, daß man durch Beobachtung von Einzelfällen allgemeine Gesetze experimentell „beweisen" könne, ist ganz unerklärlich. Und eben für diese Unerklärlichkeit erfand man einen Namen, eben die „Induktion", und vielen erschien damit die Sache ge-

leider nie ausführlich über diese Dinge ausgesprochen. Aber aus seinen Principia geht klar hervor, daß er sich mit dem Gedanken eines mög-

---

nügend erklärt. Man sprach von „Erfahrung“, die man experimentell mache, und die eben dann ein dauerndes Wissen bringe. Ohne Zweifel besteht in weitem Umfange ein derartiges Verhältnis, nur ist es zunächst völlig undurchsichtig, wie solches zustande kommen kann. Hier nun greift der Begriff des Gegebenheits-Zufalles ein. Wenn Galilei, nachdem er das geeignete Fallgesetz geistig sich zurechtgelegt hat, an die empirische „Erprobung“ desselben geht, und nach Entfernung aller ihm bekannten störenden Umstände, es „bestätigt“ findet, so glaubt er vielleicht (und sicher glaubt es meist die heutige Forschergeneration) es so experimentell „bewiesen“ zu haben. In Wirklichkeit hat er experimentell nur gezeigt, daß zu der Zeit und an dem Ort, da er das Experiment machte, keine ihm unbekannten störenden Umstände für den betreffenden Vorgang vorhanden waren. Daß keine solchen vorhanden waren, ist Gegebenheits-Zufall, d. h. eine für Galilei besonders glückliche zufällige Beschaffenheit der Erdatmosphäre, der Erde selbst und seines Experimentierortes. Er hat also durch sein Experiment nicht etwa ein allgemeines Gesetz durch „Induktion“ bewiesen, sondern nur, daß sein von ihm logisch erfaßtes Gesetzesschema sich unter den zufälligen Umständen unserer Erde besonders leicht und besonders genau realisieren lasse. Ebenso hat Newton sein Attraktions-Gesetz nicht empirisch bewiesen, sondern nur, daß die zufälligen Umstände unseres Sonnensystems und seiner Umgebung eine besonders genaue Realisierung dieses Gesetzes darstellen. Durch diese Auffassung wird dem Experiment, das stets nur eine örtliche und zeitliche Einzelfeststellung sein kann, seine richtige Stellung wieder zugewiesen.

Daß nun aber tatsächlich (wie es in unseren Laboratorien ja fast täglich geschieht) durch das Experiment allgemeine Gesetze gefunden werden können, auch in gewissem Sinne bewiesen, was voneinander zu trennen ist, dies beruht, wie hier nur kurz angedeutet werden soll, darauf, daß das Experiment zu Gedankenbildungen, Gesetzesbildungen anregen kann. Ist das Gebiet, in dem das Experiment gemacht wird, ein solches, daß es selbst und die Teile die zu dem Experimente praktisch benutzt werden, in ihrem Verhalten konstant und bekannt sind und sich mit den Annahmen und Formulierungen darüber innerhalb der Genauigkeit decken (wenn wir also dazu vor allem etwa „starre Körper“ verwenden in dem in „Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip“ dargelegten Sinne), dann wird das Experiment innerhalb der Messungsgenauigkeit genau ein Gesetz liefern, das aus den Voraussetzungen des Experimentes auch logisch exakt abgeleitet werden kann. Bei den durch Gegebenheits-Zufall sehr konstanten Zuständen auf unserer Erde wird dieser Fall sehr häufig eintreten und dies erklärt vollkommen, warum praktisch es so aussieht, als ob das mystische Prinzip der Induktion tatsächlich eine Art Geltung hätte.

Ich bringe diese Dinge hier raumeshalber in einer Anmerkung; sie haben enge Beziehung zum Thema der obigen Abhandlung. Die

lichen Vorhandenseins eines widerstehenden Mittels sehr intensiv beschäftigt hat[1]). Dann aber muß es ihm zuletzt auch klar gewesen sein, daß es nur ein für ihn glücklicher äußerer Zufall war, daß der Mond die Wirkung seines Gesetzes in so ungetrübter Klarheit aufzeigte. An sich hätte es überhaupt keinen zugänglichen astronomischen Vorgang zu geben brauchen, der dieses für Newton so günstige Verhältnis aufwies, nur hätte dann wohl erst die Erkenntnis des Verfahrens des Exhaustion historisch der Entdeckung des Newtonschen Gesetzes vorhergehen müssen.

Solche Überlegungen zeigen uns, daß die Dinge doch wohl nicht ganz so einfach liegen, wie der Empirismus sich das vorstellt. Und dies sind Überlegungen, die gänzlich unabhängig von jeder speziellen philosophischen Anschauung rein dem Gebiete exakten wissenschaftlichen Denkens angehören. Sie zeigen, daß die Massenbestimmung der Himmelskörper das Newtonsche Gesetz bereits voraussetzt, daß dieses also niemals aus den Himmelskörpern bewiesen werden kann. Die Tatsache, daß das Newtonsche Gesetz die Bewegungen der Himmelskörper ohne große Abweichungen bereits darzustellen vermag, beweist gar nichts dafür, daß das Attraktionsgesetz dadurch erst bewiesen würde. Sondern diese Tatsache würde auch bestehen, wenn das Attraktionsgesetz, wie die obige Überlegung es uns nahelegt, nur eine „Darstellungsmethode" der Himmelsbewegungen ist (wie man

---

Exhaustion führt von sich aus sofort zur richtigen Bewertung des Experimentes als eines Einzelfaktums, worauf ich schon 1910 hingewiesen habe („Die Grundl. d. angew. Geom." Leipzig 1911, S. 69). Natürlich bedürfen diese Anschauungen, um verständlich zu sein, einer intensiven Beschäftigung mit diesen Fragen. Leider kann ich hier nur kurz auf sie eingehen und muß für Weiteres auf meine bisherigen Schriften und auch kommende verweisen.

1) Vielleicht trifft folgende historische Konjektur das Richtige. Als Newton wußte, daß die Keplerschen Gesetze aus seinem Gesetze folgen, war für ihn dessen ungestörte Geltung an den Körpern des Sonnensystems erkannt. Dagegen stimmte bekanntlich wegen falscher Annahme über den Erdumfang die Sache beim Monde nicht (F. Rosenberger, Die Geschichte der Physik II, 224). Das muß bei ihm die Überlegung angeregt haben, ob dies daher komme, daß der Mond durch ein widerstehendes Mittel fliege. Die so entstandenen Entwicklungen über die Bewegung von Körpern in widerstehenden Mitteln nahm er dann doch in seine Principia auf, trotzdem sie keine unmittelbare astronomische Anwendung mehr fanden, nachdem der richtige Erdumfang ihm bekannt geworden war (das 2. Buch der Principia handelt großenteils davon).

etwa zur Zeit schon die Ptolemäischen Epizyklen als solche betrachtet[1]) und wenn zugleich eben die Himmelskörper wegen **zufälliger** Abwesenheit störender Umstände sich gerade so bewegen, daß es durch dieses Gesetz allein schon darstellbar ist. Dabei bleiben die realen Tatsachen genau die gleichen wie vorher auch, und ebenso wunderbar und verehrungswürdig in ihrer gewaltigen Erscheinung, nur aber fällt die Unerklärlichkeit fort, daß die Natur uns ein genau mathematisch formuliertes Gesetz vorlegt und aufzwingt und sich selbst die Mühe macht, niemals davon abzuweichen. Vielmehr wird uns klar, daß auch die sogenannten Naturgesetze nichts anderes sind als Darstellungsmaßnahmen, die unser armer menschlicher Verstand braucht, um die unbeschreibliche Fülle des Seins sich verständlich, sozusagen mundgerecht und geistig verdaulich zu machen.

Nun wird natürlich Masse nicht nur an den Himmelskörpern gemessen, sondern auch auf der Erde und hier sieht es zunächst so aus, als ob die Verhältnisse anders lägen als bei den Sternenmassen. Hier haben wir verschiedene Methoden sie zu messen. Auch hier korrigieren wir aber die Fallgesetze z. B. nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz und nicht umgekehrt das Attraktionsgesetz nach den empirisch vorgefundenen Fallverhältnissen[2]). **Damit zeigt sich, daß auch hier bei genauestem Vorgehen, falls die Masse durch Beanspruchung des Falles, also des Gewichtes gemessen werden soll, letzten Endes das Attraktionsgesetz die Masse bestimmt und nicht umgekehrt**, daß also auch hier wir mit dem fertigen Attraktionsgesetz an die Natur herantreten bei systematischem Arbeiten und nicht etwa erst mittels der Experimente dieses Gesetz als dauernd gültig beweisen. Durch diese Art unseres Vorgehens ist von selbst die dauernde Geltung des Attraktionsgesetzes besser für alle Zeiten in jeder Genauigkeit garantiert, als wenn wir der Natur eine unerklärliche und etwas kleinliche Fähigkeit zuschreiben, sich aus unerklärbaren Gründen für alle Ewigkeit an die Erfüllung irgendeines mathematischen Gesetzes zu binden, das doch trotz allem immer nur eine

1) Man ist heute so leicht geneigt, die Epizyklen und Copernikanische Auffassung einfach als „Darstellungsweisen" aufzufassen. Man bemerkt aber oft nicht, daß dann auch die Keplerschen Gesetze und damit weiter auch das Newtonsche Gesetz aus notwendiger Konsequenz unter die gleiche Auffassung fallen müssen. Wie wir es ja auch bei unserer Untersuchung so finden.

2) Galilei z. B. wußte noch nicht, daß die Fallbeschleunigung sich mit der Entfernung vom Erdmittelpunkte ändert.

menschliche Formulierung mit menschlichen Mitteln bedeutet. Die Natur ist in ihrer wunderbaren Gewalt tatsächlich viel größer, wenn sie jenseits all solcher kleinen Bindungen steht.

Alle Abweichungen von den Folgerungen des Attraktionsgesetzes, die bei empirischen Versuchen und Messungen beobachtet werden, werden nicht als Beweise genommen, daß dieses nicht gilt, sondern definieren selbst wieder in der oben geschilderten Weise Kräfte, welche die Abweichung bewirken.

Nun besteht noch eine gewisse Schwierigkeit durch die Möglichkeit, die Masse auch auf anderem Wege zu messen, durch Nahewirkungen, als sogenannte träge Masse. Aber wenn man die einzelnen Wege dazu genau betrachtet, dann erkennt man, daß auch sie stets durchgeführt werden, indem man mit gewissen Voraussetzungen an das Experiment und an die Interpretation des Experimentes herantritt, die gerade so beschaffen sind, daß diese so gefundene Masse der schweren Masse des gleichen Körpers proportional wird. Ich werde sogleich auf diesen Punkt zurückkommen, nachdem ich eine zuvor zu machende Bemerkung eingeschoben habe.

Bei der Betrachtungsweise, wie ich sie hier angewandt habe und wie sie Poske für das Trägheitsprinzip angedeutet hatte, ergeben sich auf den ersten Blick eine ganze Reihe von großen Vereinfachungen und besseren Verständlichkeiten. Aber wenn man nun diesen Eindrücken sich hingeben möchte, dann erhebt sich immer warnend die Vorstellung, ob es nicht doch vielleicht irgendwelche Methoden gäbe, auf Grund deren man etwa doch eine Kraft ganz objektiv, d. h. tatsächlich ohne jede Voraussetzung und versteckte Definition, nachweisen könne. Nun wäre diese Art von Beweislast für eine Anschauung eine allzu große, wenn sie für jeden Einzelfall durchgeführt werden müßte; denn es ist nicht möglich, alle Verfahren, vorhandenen und zukünftigen, irgendwelche Kräfte zu messen, jede einzeln zu analysieren und von ihr den gewünschten Nachweis zu liefern. Auch hätte man bei diesem empirischen Verfahren niemals Sicherheit, ob nicht morgen eine solche Methode auftaucht. Nun kann man schon aus prinzipiellen Überlegungen ganz allgemein zeigen, daß die oben eingeschlagene Methode tatsächlich die einzige ist, welche ein völlig konsequentes und geschlossenes Vorgehen erlaubt und dabei zugleich stets vollkommene Sicherheit gewährt[1]). Allein die dazu gehörigen Überlegungen sind recht abstrakt

1) Unsere obigen Überlegungen über das Newtonsche Gesetz haben wohl schon zur Genüge gezeigt, daß das bisherige praktische Verfahren der Physik keinen Ausweg bietet, der es unseren Folgerungen zu entziehen

methodologisch und daher manchen vielleicht schwer zugänglich, zugleich aber selbst erst in der Verteidigung begriffen, sodaß es hier nicht opportun erscheint, sie allzusehr in den Vordergrund zu stellen. Aber auch von anderer Seite schon kann man dies einsehen. Zunächst sahen wir ja schon, daß tatsächlich die Kräfte durch Abweichung vom Trägheitsprinzip bestimmt werden. Eine genauere Überlegung aber zeigt, daß nur dann die verschiedenen Kräfte in ihren Definitionen nicht zu Widersprüchen führen, wenn konsequent die eine Definition festgehalten wird. Schließlich zeigt eben so genauere Überlegung, daß die Meinung, daß es rein empirisch gegebene Kräfte gebe, auf einer Selbsttäuschung beruht, denn zwar, daß hier überhaupt etwas geschieht, daß eine Veränderung vor sich geht, dies ist mir unmittelbar gegeben. Wie sich aber dieses Geschehen in Begriffe abgrenzt, und welches Maß jedem von diesen zukommt, dies kann ich nur durch „Messung" unter Benutzung vorbereiteter Apparate und Begriffsbildungen, deren Auswahl und Herstellung meiner Wahl unterliegt[1]), feststellen. Damit aber unterliegen diese Dinge selbst meiner Wahl.

Aber die sehr großen Vorteile jeder Art, die es ergeben würde, wenn die angewandte Methode sich als richtig erwiese, läßt den Gedanken entstehen, es abgesehen von alledem mit dieser Methode einmal praktisch zu versuchen. Natürlich hat diese Methode nur einen Sinn, wie das aus unseren Darlegungen schon hervorgeht, wenn sie allein bei einem völlig systematischen Aufbau von erstem Anfang an angewendet wird. Sahen wir doch, wie sich ein Satz an den anderen, eine Definition derart an die andere anschloß, daß die neue erst wieder durch die vorhergehenden ermöglicht wurde. Nicht etwa kann man also diese Methode[2]) an irgendeinem beliebigen Punkte oder Problem der Physik zu wirken beginnen lassen, sondern ihrem innersten Wesen nach hat sie nur einen Sinn, wenn sie von der ersten exakten physikalischen Begriffsbildung ab, die wir überhaupt vornehmen, zu dem Zwecke, die Realität

---

vermöchte. Schon daraus ist die Wahrscheinlichkeit, vielleicht doch noch irgendeinen solchen Ausweg zu entdecken als schon praktisch, sehr gering einzuschätzen. Auf den allgemeinen Beweis, daß ein solcher Ausweg prinzipiell unmöglich ist, beziehen sich die obenstehenden Bemerkungen. Auch eine kritische Untersuchung des Wesens der Geltung, der „Wahrheit", zeigt dasselbe (siehe meine „Physik und Hypothese", Berlin u. Leipzig 1921).

1) Schon dadurch, daß messende Apparate den starren Körper benutzen, der, wie ich gezeigt habe, unserer Wahl unterliegt (siehe z. B. meine Schrift: „Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip", Leipzig, Hirzel 1922).

2) Der Exhaustion.

einer exakten begrifflichen Behandlung zu unterwerfen, völlig systematisch angewandt wird, d. h. also, wenn wir uns von vornherein entschließen, ein völlig konsequentes, geschlossenes Gebäude auf genau bekannten gesicherten Grundlagen aufzurichten, derart, daß stets ganz klar ist, welche Definitionen, Begriffe und praktischen Maßnahmen andern vorhergehen müssen, sodaß kein „physikalisches ὕστερον—πρότερον“ entsteht.

Dann aber zeigt sich, daß sich die gefürchteten Schwierigkeiten nicht in den Weg stellen, daß der Aufbau tatsächlich gelingt; dabei fällt er in allem Praktischen mit dem bestehenden Aufbau der Physik völlig zusammen [1]). Einzelprobleme, welche die Physik zur Zeit nicht zu lösen vermag, kann er natürlich auch nicht auf einmal erledigen, aber das verringert nicht die außerordentlichen Vorteile, welche eine völlig geklärte und gesicherte Grundlage und ein völliger Überblick über die dauernd in absoluter Genauigkeit geltenden Grundgesetze der Physik bieten.

Natürlich verschiebt sich dann die jetzt vielfach herrschende Meinung, daß irgendeine momentane Schwierigkeit der Physik deren ganzes System jeweils umzuwerfen vermöchte. Man denkt sich das jetzt meist so: es habe bisher bestanden ein System P der Physik (die dann jeweils „klassische“) und es ergebe sich ein Experiment E, das nicht sofort aus P zu erklären sei; dann sucht man ein ganz neues System P' der Physik, das die Erscheinungen, die P umfaßt, innerhalb der Grenzen der Genauigkeit darstellt und außerdem noch E. Man glaubt dann P' als einen Fortschritt betrachten zu dürfen. Dies aber ist mindestens sehr verfrüht. Denn man hat ja keinerlei Beweis, daß nicht E zuletzt doch noch innerhalb P erklärt werden kann, ja, es ist ja nicht einmal P hinreichend genau definiert, um allen Fragen gewachsen zu sein. Und schließlich hat noch niemand zwingend die Unmöglichkeit nachgewiesen, ob es nicht auch noch ganz anders gemacht werden könne. Eben ein solches ganz anderes Verfahren, das natürlich nur ganz aus sich selbst beurteilt werden muß, niemals vom Standpunkte des bisherigen Verfahrens aus beurteilt werden kann, drängt sich bei unseren Überlegungen auf (siehe die Anmerkung S. 203).

Jetzt auch sind wir in der Lage, das anzufügen, was über das Verfahren, Massen zu messen ohne sich der Gravitation direkt zu bedienen, zu sagen ist. Dabei müssen wir sogleich anknüpfen an das

1) Ich habe in meinen „Grundlagen der Physik“ (Berlin und Leipzig 1919, 2. Aufl. in Vorbereitung) und sonstigen Schriften die Grundlagen dieses Aufbaues im Grundriß zu legen versucht.

soeben über das „System“ Gesagte und wir werden zu einer Erweiterung und Vertiefung desselben geführt werden. An sich gibt es scheinbar unbegrenzt viele Arten, Massen zu bestimmen. Man kann dazu jeden physikalischen Vorgang scheinbar benutzen, in den überhaupt die Masse eines Körpers eingeht (und dies sind sehr viele). Indem man nämlich alle übrigen Faktoren anderweitig bestimmt, bleibt als einzige Unbekannte die Masse übrig, die dann so berechenbar und bestimmbar wird. In allen Fällen also, wo man die Mittel zu haben glaubt, alle übrigen in den Vorgang eingehenden Faktoren zu kennen, wäre man in der Lage auf die Masse zu schließen. Dies ist die Anschauung, die zur Zeit wohl in der experimentellen Physik unbesehen angenommen wird. Diese Anschauung liegt der ganzen experimentellen Physik zugrunde und es scheint bisher niemand der Gedanke gekommen zu sein, daß sie einer näheren Untersuchung bedürftig wäre. Dennoch aber zeigt sie sich als unhaltbar, und ihre nähere Erforschung wird manche wichtige Aufschlüsse geben. Diese Anschauung setzt nämlich ein überaus merkwürdiges unerklärliches metaphysisches Verhalten der Natur voraus. Sie verlangt, daß bei allen diesen Verfahren sich für die Masse des gleichen Körpers genau derselbe Wert (innerhalb der sogenannten Beobachtungsgenauigkeit) ergibt. Wir sahen oben, daß die Annahme des Vorhandenseins sogenannter Inertialsysteme, die unabhängig von unserer Definitionswillkür gänzlich objektiv beständen und empirisch feststellbar wären, eine Metaphysik bedeuten würden, die mindestens so seltsam und unwahrscheinlich wäre, wie das „metaphysische Monstrum“ des absoluten leeren Raumes. Nun, eine ganz ebensolche seltsamste Metaphysik (im Machschen Sinne) würde in jedem analogen Falle ein solches Verhalten der Natur bedeuten, das eine solche allgemeine und dauernde Gebundenheit der Natur bedeuten würde, die unabhängig von jeder Definition unsererseits aus völlig unerkennbaren Gründen bestünde, also „Metaphysik“ im eigentlichen Sinne wäre. Eine solche Seltsamkeit läge in jedem einzelnen Falle vor, wo wir annehmen, daß die Natur von sich aus, ohne das geringste Zutun unsererseits gezwungen wäre, irgendeiner allgemeinen und dauernden Beziehung zu gehorchen. Diese Annahme liegt aber als selbstverständlich stillschweigend all unseren bisherigen Anschauungen über experimentelle Physik zugrunde. Will man nicht von vornherein vor dieser Anschauung kapitulieren, dann muß man sie einmal näher auf ihre Notwendigkeit untersuchen. Im ganzen Verlauf der geistigen und philosophischen, kurz wissenschaftlichen Entwicklung der Menschheit hat sich ja stets der Grundsatz bewährt und durchgesetzt, eine end-

gültige Unerklärbarkeit (d. h. im Machschen Sinne Metaphysik) erst dann anzunehmen, wenn ein absoluter Zwang dazu vorhanden ist. Ein solcher liegt aber hier nicht vor, da die Frage so gut wie gar nicht bisher in dieser Form behandelt wurde. Die Tatsache, daß man seit Entdeckung der sog. experimentellen Methode die obige Anschauung stets ohne nähere Untersuchung und meist unbewußt angenommen hatte, kann einen solchen Zwang nicht darstellen. Auch die Tatsache, daß man bisher „damit durchgekommen“ sei (die auch nur besteht, wenn man gewisse Schwierigkeiten nicht beachtet), kann nicht beweisen, daß die Anschauung als solche dauernd haltbar sei.

Näheres Zusehen zeigt nun in der Tat, daß die Dinge nicht ganz so einfach liegen, wie die obige metaphysische Anschauung sie sich vorstellt. Man erkennt nämlich, wenn man einmal darauf aufmerksam geworden, leicht, daß man nicht nach Belieben eine Masse nach irgendeinem Verfahren bestimmen kann, ohne dabei gewisse Voraussetzungen zu machen über Gesetzmäßigkeiten, welche die Masse betreffen. Man macht sich das leicht an einem einfachen Beispiele klar. Wollen wir z. B. durch den Stoß Massen messen, so bedürfen wir dazu der Kenntnis der Elastizität der betreffenden Körper. Diese letztere aber kann man nun, wie man leicht sieht, in der Art, wie man sie hier braucht, nur auf Wegen feststellen, die selbst schon einer Massendefinition sich bedienen.

So zeigt sich bei genauem Zusehen, daß man keineswegs die Freiheit hat, die Masse voraussetzungslos auf beliebigen Wegen experimentell festzustellen. Um nämlich aus komplizierteren Anordnungen die Masse berechnen zu können, muß man gewisse „Ansätze“ machen, diese aber enthalten schon stets gewisse Voraussetzungen in Gestalt von Gesetzen und Konstanten. Will man von diesen letzteren aber behaupten, daß sie selbst erst experimentell festgestellt seien, und man geht den Voraussetzungen nach, unter denen wir diese Experimente selbst wieder in der benutzten Weise interpretieren, dann findet man stets, daß sie selbst irgendeine andere Massendefinition schon einschließen, sodaß wir sinnvoll nicht auf ihrer Basis eine neue experimentelle Massendefinition aufbauen dürfen. So enthüllt sich uns wiederum die wichtige Erkenntnis, daß es auch im Experimentellen eine gewisse Rangordnung der Begriffe gibt, die man nicht außer acht lassen darf, ohne in Uneindeutigkeiten und damit logische Mehrdeutigkeiten und Widersprüche zu geraten. Man pflegt sich über diesen Punkt leicht dann hinwegzusetzen, wenn es gelingt, aus allen verschiedenen Experimenten innerhalb der Beobachtungsfehler denselben Zahlenwert

für die Masse eines untersuchten Körpers zu erhalten. Aber dies beweist nur, daß wir in den benutzen Experimenten keine störenden Einflüsse übersehen haben. Für den logischen Aufbau der Physik folgt daraus noch nicht die Erlaubnis, nun die Masse auch aus jedem dieser Experimente beliebig zu definieren. Denn definiert werden darf ein Begriff nur einmal und auf eine einzige Weise, wenn man konsequent und eindeutig sein will. Beachtet man dies aber, dann sieht man, daß z. B. die Elastizität der Körper beim Stoße nur definiert werden kann „relativ zur Masse", d. h. zu einer schon anderweitig definierten Masse (wie ich das näher in meinen „Grundlagen der Physik" S. 89f. ausgeführt habe). Diese schon anderweitig definierte Masse ist aber die schwere Masse. So zeigt sich, daß durch diesen Vorgang notwendig stets die „träge Masse" sich der schweren Masse als gleich (oder je nach dem Messungsverfahren wenigstens als proportional) ergeben muß. Dies ist eben das Verfahren der „Exhaustion", d. h. das Verfahren der konsequenten Anwendung einer einzigen, also „der" Definition eines physikalischen Begriffes, darauf, daß weitere physikalische Begriffe immer nur „relativ zu dem schon vorher Definierten" definiert werden können. Dies gibt dann von selbst die erwähnte Rangordnung, und zugleich die absolute Garantie der Geltung der Beziehungen der betreffenden Begriffe untereinander in der Wirklichkeit. Mit dieser, wenn man sie einmal erfaßt hat, sehr überzeugenden Überlegung fällt dann vollkommen die oben genannte metaphysische, unerklärliche Eigentümlichkeit der Natur hinweg und löst sich auf in eine selbstverständliche Folge unserer notwendigen praktischen und logischen Maßnahmen bei der experimentellen Erforschung der Wirklichkeit.

Betrachten wir noch kurz einige Bestimmungsarten der sog. trägen Masse.

Newton hat mit Pendeln aus verschiedenem Material Versuche angestellt.

Er nimmt also Kugeln von gleicher schwerer Masse (aber verschiedener chemischer Beschaffenheit) und untersucht, ob sie auch gleiche träge Masse haben, die ja bei der Pendelbewegung in Betracht kommt. Daß er keine Verschiedenheit fand, zeigt nur, daß keine Umstände vorhanden waren, welche die verschiedenen chemischen Körper verschieden beeinflußten. Hätte er eine Verschiedenheit gefunden, hätte er nach einer „Ursache" derselben gefragt, und hätte eine solche angenommen, die in ihrer Stärke eben durch die Größe der Abweichung definiert gewesen wäre. Analoges ist zu den Versuchen von Eötvös zu sagen, die dieser Forscher mittels seines Gra-

vitationsvariometers vorgenommen hat. Die Versuche waren so eingerichtet, daß bei gleicher Substanz kein Ausschlag erfolgte. So ist der einzig neue Umstand die Verschiedenheit der Substanz. Das Ausbleiben von Ausschlägen zeigt nun, daß an dem Orte, wo sie gemacht wurden, keine Kräfte vorhanden waren, die verschieden auf die Substanzen wirkten. In der Tat kann ein bestimmtes einzelnes Experiment, wenn man kritisch sein will, immer nur etwas über Zustände an dem bestimmten einzelnen Orte aussagen, alles andere ist Metaphysik [1]).

Machen wir also ein Experiment, das die Gleichheit von schwerer und träger Masse zeigt, so beweist das nur, daß in dem betreffenden Falle keine Umstände vorhanden waren, welche diese Gleichheit störten [2]). Sind dagegen Abweichungen vorhanden, dann variieren wir die Umstände des Experimentes solange, bis die Abweichung verschwindet, die Gleichheit hergestellt ist. An sich wäre es ebensogut möglich, daß jemand eine bestimmte Abweichung der trägen von der schweren Masse realisieren wollte. Dann würde er einen Fall, wo diese Abweichung beim Experiment sich einstellt, ungeändert lassen und als experimentelle Darstellung der gewünschten Abweichung (als experimentellen „Beweis" seines Satzes) bezeichnen. Im Falle sie nicht gefunden würde, würde der Experimentator wieder die Umstände so lange variieren, bis sie eintritt. (Natürlich müßten dann auch gewisse andere Tatsachen der Physik entsprechend anders gefaßt werden, um nicht mit der betreffenden Massenbeziehung in Konflikt zu geraten. Es würde eben ein anderes System der Physik einzuführen sein, was aber theoretisch möglich wäre.) Das Wesentliche, was die vorstehende Überlegung zeigen soll, ist, daß ein versteckter und unbewußter Willensentschluß des Experimentators, der ihm durch den unbewußten Wunsch nach Einfachheit und bestimmte Traditionen nahegelegt wird, das Entscheidende bei dem Ausfall des Experimentes ist. Dies ist, was ich mit Exhaustion bezeichnet habe [3]).

---

1) Ausführlich zu zeigen, wie nun trotzdem alle die Funktionen des Experimentes, deren der Physiker sich bedient, möglich sind, dies ist hier nicht der Platz. Näheres darüber in meinen „Grundlagen der angewandten Geometrie", Leipzig 1911. Die ungeheure Metaphysik, die in dem Begriffe der „Induktion" liegt, kann man auf den hier eingeschlagenen Wegen als völlig unnötig und umgehbar erkennen.

2) Auch das von E. Mach (Grundriß der Naturlehre, für Realschulen, Wien 1892, § 50, S. 27) angegebene Experiment gehört hierher (siehe auch Mechanik, 7. Aufl., S. 212).

3) In klarer Weise ist die allmähliche Fortschaffung aller störenden Umstände z. B. zu verfolgen bei einem Experiment, das auch in diesen Be-

Nun sind wir im Anschluß an das Problem, von dem wir ausgegangen sind, zuletzt in sehr tief- und weitgehende Betrachtungen geführt worden; um aber mit unserem Ausgangsproblem zu einem gewissen Abschluß zu kommen, haben wir unseren letzten Ausführungen noch einige speziellere Bemerkungen hinzuzufügen.

Wir erinnern uns, daß Newton unter den Unterscheidungsmitteln der relativen und absoluten Bewegung bei den „Wirkungen“ die Zentrifugalkraft einführt. Er gibt dort zwei Beispiele, von denen das eine durch Mach besonders bekannt geworden ist. Er läßt einen halbgefüllten Wassereimer an einem Strick senkrecht herabhängen. Nun tordiert er den Strick so weit als möglich und läßt dann los. Dann beobachtet er folgendes. Zuerst kommt der Eimer bald in sehr starke Rotation, das Wasser aber bleibt noch ruhig — es nimmt an der Rotation noch keinen Teil. Dann aber gerät es ebenfalls nach und nach in Rotation und steigt an den Wänden empor, indem es schließlich ebenso schnell und gleichsinnig rotiert wie der Kübel selbst.

Newton möchte mit diesem Experimente folgendes zeigen: Zuerst, wo das Wasser noch ruht, ist die relative Drehung zwischen Kübel und Wasser sehr groß. Dennoch zeigt das Wasser keine Zentrifugalerscheinungen eben weil es nur relativ gegen den Kübel rotiert, gegen den absoluten Raum aber noch beinahe ruht. Später, wo es die starken Zentrifugalerscheinungen zeigt, rotiert es stark gegen den absoluten Raum, ruht aber beinahe relativ zum Kübel. Es zeigt sich also, daß nur die Rotation gegen den absoluten Raum Zentrifugalerscheinungen auslöst, nicht aber eine relative.

Dies führt uns überhaupt auf die Frage der Zentrifugalkräfte. Liegt hier nicht wirklich ein Mittel vor, um relative und absolute Bewegung voneinander zu scheiden? Es ist dies ein sehr interessanter Punkt, weil an ihm sich besonders deutlich die Schwierigkeiten des rein empirischen Standpunktes abheben.

Streintz (Die physikal. Grundl. d. Mechanik 1883) hat diesen Umstand benützen zu können geglaubt, um Inertialsysteme zu definieren, indem er sagt, daß ein nichtrotierender und nicht durch Kräfte beschleunigter Körper Träger eines solchen sei. Auch hier herrscht wieder die Voraussetzung der eindeutigen empirischen, von jeder Definition unsererseits unabhängigen Bestimmtheit der Kräfte. Mach wendet sich mit Recht (Mechanik, 4. Aufl., S. 248) gegen ihn und sagt: Das

reich gehört, in der bekannten Abhandlung von A. Föppl „Über einen Kreiselversuch zur Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Erde“, Ber. d. bayr. Akad. d. Wiss. math.-phys. Kl. XXXIV (1904), S. 5f.

einzige, was man sagen könne, sei: „dreht sich ein Körper relativ gegen den Fixsternhimmel, so treten Fliehkräfte auf", andernfalls nicht. Dies führt nun dazu, sozusagen den Fixsternhimmel als „Ursache" der Fliehkräfte zu betrachten, wie dies schon in Machs „Geschichte und Wurzel des Gesetzes von der Erhaltung der Arbeit", Prag 1872 (2. Aufl. S. 48) angedeutet ist. Daher kommt auch Machs Einwand gegen Newton, man wisse nicht, was geschehe, wenn man die Wassereimer ruhig halte und den Fixsternhimmel rotieren lasse, oder wenn man die Wände des Eimergefäßes immer dicker und massiger mache (Mechanik, 7. Aufl., S. 222 u. 226). Es sind dies Konsequenzen, die Mach selbst stets als „besonders quälend" erschienen [1]).

---

1) Siehe meine „Physik und Hypothese" (Berlin und Leipzig 1921).

In neuerer Zeit sind im Anschluß an die allgemeine Relativitätstheorie eine Reihe von Arbeiten erschienen, in denen ebenfalls vom Problem der Trägheit usw. die Rede ist. Diese nehmen jedoch meist einen ganz bestimmten erkenntnistheoretischen Standpunkt ein, der heute ein sehr verbreiteter zu sein scheint und der sich etwa folgendermaßen charakterisieren läßt: Man betrachtet die experimentelle Physik als eine Gesamtheit von Messungen, und als die Aufgabe der Physik überhaupt, diese Messungen in Gleichungen oder Gleichungssysteme zu fassen. Darnach erscheint die Physik z. T. in einige grundlegende Gleichungssysteme (Grundgleichungen der Mechanik, Maxwellsche Gleichungen usw.) innerhalb der momentanen Genauigkeit eingefangen. Man kann dann auf Grund dieser Anschauung Physik auf zweierlei Weise treiben: 1. man stellt durch neue Experimente neue Messungsreihen auf, die in neue Gleichungen gefaßt werden, dies ist dann „experimentelle Physik". 2. Man betätigt sich rechnerisch an diesen Gleichungssystemen und Gleichungen, dies ist „theoretische Physik". Hier gibt es noch eine Unterteilung. Man kann nämlich von dem genannten Gesichtspunkt aus in zweierlei Weise theoretische Physik betreiben. a) Man kann aus den gegebenen Gleichungen mathematische Folgerungen ziehen, diese Art der Forschung läßt natürlich die Grundlagenfragen unberührt. Wir wollen diese Forschungsart „Folgerungs-Physik" nennen. b) Man kann versuchen, die gegebenen Messungen durch andere Gleichungssysteme darzustellen, wobei die einzige Bedingung ist, daß dies ebenfalls innerhalb der momentanen Genauigkeit geschieht. Wir können diese Forschungsart als „Darstellungs-Physik" bezeichnen. Dieser letzteren gehören z. Zt. die meisten mathematischen Untersuchungen zu den Grundlagen der Relativitätstheorie an.

Bei der eingangs dieser Anmerkung gekennzeichneten Einstellung fallen nun eine Menge wichtiger Fragen sozusagen ganz außer dem Gesichtskreis, sodaß sie schließlich leicht ganz übersehen werden. Es wird bei dieser allzu einfachen Auffassung zu fragen vergessen, wie denn jenes erste Gleichungsmaterial entstanden ist, ob bei seiner Aufstellung nicht schon Voraussetzungen, Begriffsbildungen und Maßnahmen benutzt wurden, über die

In der Tat ist es unmöglich, aus den merkwürdigsten Konsequenzen bei diesen Überlegungen, die unausweichlich entweder zum absoluten Raum oder zum Fixsternhimmel als Ursache der Fliehkräfte führen, herauszukommen, solange man an der Meinung festhält, daß tatsächlich die Fliehkräfte uns in allen Fällen in voller Genauigkeit objektiv experimentell unabhängig von jeder Definition feststellbar und gegeben seien. Und wir sehen, wir münden genau wieder in den gleichen Gedankengang wie vorhin, wo wir zeigen mußten, daß die Kräfte keineswegs so objektiv und ohne jede definitorische Willkür uns von der Natur vorgeschrieben seien, wie dies der Empirist sich vorstellt [1]). Und eine tiefere kritische Über-

---

nach jener Auffassung erst durch Rechnen an jenen Gleichungen etwas ausgemacht werden soll. Daß diese Frage bejaht werden muß, habe ich bezüglich des starren Körpers zu zeigen versucht („Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip", Leipzig 1922 u. a.) und die ganze vorliegende Abhandlung zeigt das Analoge in anderer Richtung.

Da es uns also hier gerade um diejenigen Dinge zu tun ist, welche bei der obigen Auffassung sozusagen unter den Tisch fallen, so können Arbeiten, die konsequent auf diesem Standpunkte stehen, für die hier behandelten Probleme nichts beitragen, so geniale mathematische Entwicklungen sie auch enthalten mögen. (Ich nenne nur Arbeiten von Einstein, Kopff u. a.).

1) Erkenntnistheoretisch darf ich zur Erläuterung vielleicht folgendes hinzufügen. Was die Auffassung der Versuche in dem oben angeführten Sinne besonders erschwert, ist der Anschein, beim Experiment die Erscheinungen direkt zu sehen. Setzt man nun: Experiment = Natur, dann meint man die Erscheinungen in der Natur direkt zu sehen. Daß man nun im Experiment eine gewisse Erscheinung direkt vor sich hat, wollen wir zunächst einmal festhalten. Aber ist das Experiment die ganze Natur? Offenbar nicht. Offenbar ist das Experiment eine von uns getroffene Auswahl von zusammenwirkenden Naturdingen, und darin liegt ein sehr wesentlich willkürliches Element. Hätten wir andere Naturdinge für unsere Fundamentalexperimente ausgewählt, hätten wir auch andere Erscheinungen erhalten. In der so gefundenen Wahl liegt ein meist noch unbewußter, gerichteter Wille. Ist dieser einmal bewußt geworden, dann ist der Zusammenhang zwischen Theorie und Erfahrung bekannt.

Von einem ganz strengen erkenntnistheoretischen Standpunkt aus wäre ja natürlich auch das einzelne Experiment einer ganz verschiedenen Deutung fähig. Dies fällt jedoch dahin, wenn die ersten „Wahlen" einmal insofern getroffen sind, daß wir uns entschlossen haben, was wir als starren Körper, was als F.K.S., was als Fundamentalkräfte (Gravitation und Stoß (oder Druck)) wählen wollen. Dann ist auch das Experiment in seiner Auffassung eindeutig geworden, und kann nicht nach Belieben anders gewählt oder aufgefaßt werden. Da aber diese fundamentalen Wahlakte (bisher) un-

legung wird uns auch bei den Fliehkräften das gleiche zeigen. Natürlich, bei einem Laboratoriumsversuch, der mit Zielstrebigkeit genau so herausgearbeitet ist, daß an ihm die Voraussetzungen unserer theoretischen Mechanik, welche theoretisch die Fliehkräfte im Gefolge haben, genau erfüllt sind, werden wir diese direkt wahrzunehmen glauben. Das ist kein Wunder, haben wir doch den Versuch gerade so zugerichtet, und was wir sehen, ist nur die tautologische Konsequenz der Interpretationsart, auf die wir uns bei Grundlegung unserer rationalen Mechanik festgelegt haben. Ein solcher Versuch ist kein empiristischer „Beweis" der Geltung eines Satzes, sondern nur der Beweis dafür, daß es uns gelungen ist, die Voraussetzungen unseres Satzes hinreichend genau in der Realität zu realisieren, zu verwirklichen.

Aber irgendeine konkrete Erscheinung **ohne** Voraussetzung unserer Grundlagen der Mechanik als Fliehkraftwirkung zu interpretieren, haben wir keine Möglichkeit.

Vielmehr hängt die Möglichkeit, eine Erscheinung als Fliehkraftwirkung zu interpretieren, völlig an unseren Voraussetzungen. Dies aber sieht man nur, wenn man ein wirklich geschlossenes konsequentes synthetisches System der Mechanik oder der Physik (sowohl der theoretischen als der praktischen) aufstellt, wo von erstem Anfang an kein Schritt ohne vorherige absolute Sicherung des vorhergehenden gemacht wird.

Dann aber sieht man, daß ich nur soviel und genau soviel als Fliehkraftwirkung erkennen und anerkennen muß, als ich nach meinen Voraussetzungen dafür herausrechne. Alle weiteren etwa vorhandenen Wirkungen müssen anderweitig erklärt, für sie müssen andere Ursachen gesucht werden.

So werde ich z. B. in dieser konsequenten synthetischen Behandlung der Mechanik nur soviel an der Abplattung der Erde endgültig der Fliehkraft zuschreiben können, als sich bei der Kenntnis der damaligen Plastizität des Erdkörpers und der vorhandenen Drehgeschwindigkeit gegenüber dem astronomischen F.K.S. als solche herausrechnet.

---

bewußt meist getroffen sind und als solche stillschweigend und unbewußt beim praktischen Experimentieren benutzt werden, so erhalten wir leicht den Eindruck einer völligen und restlosen Bestimmtheit der Experimente durch die Natur, welche, wie unsere Überlegung zeigt, tatsächlich nicht vorhanden ist, und wie der vorstehende Teil der Anmerkung lehrt, auch nicht vorhanden sein kann, denn ein Experiment ist immer schon seinem Begriffe nach ein bestimmter „Ausschnitt" aus der Natur, und dieser Ausschnitt kann nur durch uns selbst als solcher bestimmt worden sein.

Nicht mehr und nicht weniger. Sollte die Abplattung größer oder kleiner als dieser Wert sein, dann muß ich die Differenz anderweitig erklären, etwa durch Aufbauchung unterirdischer Kräfte oder Schrumpfung oder sonstwie [1]).

Macht man sich diese Verhältnisse klar, dann sieht man, daß es eine völlige Selbsttäuschung ist, zu glauben, die Fliehkraftwirkungen seien uns irgendwie eindeutig als solche unabhängig von jeder Definition von der Natur gegeben. Die Erscheinungen, die wir da und dort dafür halten sind natürlich da, sonst würden wir sie nicht bemerken, ob es aber Fliehkraftwirkungen sind, dies kann uns niemals die Natur sagen, **denn diese spricht sich überhaupt nicht in Begriffen aus,** sondern dies ist einzig und allein eine Folge der Art unserer Interpretation und diese letztere kann nur dann eine vollkommen sichere und endgültige sein, wenn sie erfolgt innerhalb eines völlig in sich abgeschlossenen konsequenten Systems, wie ich es vorstehend in seiner Wirkung anzudeuten versuchte und als reine Synthese bezeichnet habe.

Damit fällt von selbst jede Schwierigkeit aus den Newtonschen Versuchen und der Machschen Kritik, denn beide sind in gleicher Weise basiert auf der Annahme, daß uns die Fliehkraftwirkungen als solche allgemein von der Natur völlig eindeutig und genau, d. h. unabhängig von jedem physikalischen Erklärungssystem unsererseits vorgeschrieben seien. Dies ist aber, wie wir sahen, nicht der Fall[2, 3]).

(Eingegangen 19. November 1922.)

---

1) Genau das Analoge gilt natürlich für andere Experimente dieser Art, z. B. das Foucaultsche Pendel. Die von mir hierüber und über die Probleme des F.K.S. und der Masse gemachten mehr einzelnen Ausführungen in früheren Schriften werden durch die vorstehende Arbeit, welche diese Probleme im Zusammenhange und unter ganz einheitlichen Gesichtspunkten abhandelt, ergänzt und teilweise korrigiert.

2) Die Definition dessen, was als Rotationsgröße zu bezeichnen ist, durch das F.K.S., versagt nur in einem einzigen Falle, und dies ist das F.K.S. selbst, womit wir auf eine in Teil I. gemachte Bemerkung zurückgreifen. Hier wäre es theoretisch möglich, daß eine gewisse Gesamterscheinung am F.K.S. vorläufig und hypothetisch als eine Gesamtbeschleunigung interpretierbar wäre, weil alle übrigen Erklärungen der Erscheinung vorläufig versagen. Doch ist dieser Fall, wie leicht zu sehen, extrem unwahrscheinlich, und eine endgültige Entscheidung kann dann nur aus einer Erweiterung unseres F.K.S. durch neue Körper erhalten werden.

3) Es ist vielleicht hier der Ort, um einige Worte über einen Umstand anzufügen, der offenbar vielen zunächst unverständlich sein möchte, das ist

Nachtrag.

Vielleicht ist es am Platze, unsere Überlegungen über das astronomische F.K.S. noch etwas nach der Seite zu ergänzen, daß wir dem

---

die Stellung Ernst Machs, wie sie sich aus dem Zusammenhalten seiner Äußerungen zum Problem der relativen Bewegung, wie er sie in seiner „Mechanik" formuliert hat, und seiner strikten Ablehnung der Relativitätstheorie, wie sie im Vorwort zu seiner posthumen „Optik" zutage tritt, ergibt. Insbesondere hat Hans Reichenbach („Der gegenwärtige Stand der Relativitätsdiskussion", Logos X, 1921, S. 331, 338f.) einer solchen Meinung Ausdruck verliehen. Reichenbach versucht diese Stellungnahme Machs sozusagen individualpsychologisch zu erklären. Er läßt durchblicken, daß die Überlegungen Machs über die Relativität der Bewegung diesen in seiner Jugend so erschöpft hätten, daß er später dem kühnen Fluge der Relativitätstheorie nicht mehr zu folgen vermocht habe. Er findet es tiefbedauerlich, daß ich „den 74jährigen gegen den Schöpfer der ‚Mechanik' ausspiele" (l. c. S. 339). Der alte Mach bedarf dieses Inschutznehmens, das ihm auf zarte Weise zugleich eine gewisse senile geistige Asthenie imputiert, in keiner Weise. Derselbe Mann, der die Relativitätstheorie ablehnt, schreibt seine „Physikalische Optik", schreibt „Kultur und Mechanik", schreibt eine ganze Reihe populärer Aufsätze, die alle ganz der alte Ernst Mach sind. Hier gibt es keinerlei Anzeichen für irgendein Abnehmen seiner Geisteskräfte. Dasselbe beweist seine ausgedehnte Korrespondenz und das Zeugnis seiner Umgebung. Also bleibt als einziges Indizium der Geistesschwachheit sein Alter von 74 (oder 72) Jahren. Nun, ich glaube, daß eine Verallgemeinerung dieses Indiziums auf den einmütigen Widerstand vieler gleichaltriger Gelehrten und sonstiger führender Männer stoßen wird. Warum soll es dann aber gerade auf Ernst Mach angewandt werden? Offenbar nur, weil er die Relativitätstheorie abgelehnt hat. Reichenbach meint, daß der junge Mach ohne Zweifel ein überzeugter Freund der Relativitätstheorie geworden wäre. Man hat natürlich für solche Dinge keine absoluten Beweise, weder für noch gegen. Aber ich meine aus meiner Kenntnis Machs sagen zu können, daß er auch damals schon die Stellung eingenommen hätte, wie später. Sein sicheres Gefühl für die feineren Richtkräfte, durch die die Physik seit über 2000 Jahren ihren Weg kontinuierlich geführt wurde, hätte ihn auch damals selbst auf Kosten einer Inkonsequenz gegen von ihm selbst getane Aussprüche zum Gegner werden lassen. Er hätte die Inkonsequenz zugegeben, und gesagt, dann müsse es eben noch eine dritte Lösung geben, die er nur momentan nicht zu sehen vermöge. Unsere obigen Überlegungen zeigen, daß er damit recht gehabt hätte. Dadurch wird das geschichtliche große Verdienst der Rel. Th. (neben anderen), einmal mit den Machschen Äußerungen Ernst gemacht, ihre letzten Konsequenzen gezogen zu haben, nicht geschmälert. Versenkt man sich nun etwas vollständiger und nicht nur einseitig in Machs Gedankenwelt, dann findet man folgendes. Mach sucht die letzten Gründe der Geltung physikalischer Aussagen. Wie Hume und Kant (die ihn ja beide beeinflußt haben) ist ihm das Problem der Geltung oder der

wirklichen Verfahren der Astronomie dabei näher nachgehen. Dies wird noch besonders nahe gelegt durch den nach Beginn des Druckes

---

Wahrheit das Zentralproblem seines Forschens, und zwar durch sein ganzes Leben hindurch. Es ist offenbar und verständlicherweise manchem praktischen Forscher sehr schwer, sich in die Psychologie einer solchen Problemstellung, die gar nichts, auch die letzten Prinzipien nicht, ohne Kritik annehmen möchte, hineinzudenken. Nun haben wir oben gesehen, daß Machs Betrachtung über den absoluten Raum ganz wesentlich bestimmt ist durch seine empiristische Einstellung. Der „experimentelle Nachweis" aber war ihm lange vielfach eine letzte Instanz gewesen. Dennoch aber geht aus allen seinen Äußerungen über das Apriori hervor, daß er sich immer wieder damit auseinandersetzt. Natürlich war auch er, wie alle Sterblichen durch Herkunft und Zeitumstände mitbestimmt. So kam es, daß er in seinen Anfängen zunächst die Notwendigkeit sah, sich den damaligen Auswüchsen der spekulativen Methode (Vorwort zur 1. Auflage der Mechanik 1883) und auch dem Kantschen Apriori, das er wesentlich psychologisch auffaßte, entgegenzusetzen („Erkenntnis und Irrtum", 1905, S. VII, 276). Aber man braucht nur den 1. Teil seiner „Mechanik" wirklich kritisch zu lesen, um zu finden, wie er stets über seinen „Anschauungen" stand, diese nie kritiklos Herr über sich werden ließ. Wenn ich nun weiter auf die hierhergehörigen Machschen Äußerungen eingehen soll, so läßt es sich leider nicht umgehen, daß ich auf die Aufnahme meiner eigenen Gedanken und Formulierungen bei ihm zu sprechen komme. Ich möchte gleich hier konstatieren, daß mir dabei jeder Wunsch, durch Anführung billigender Äußerungen anderer persönlicher Eitelkeit zu frönen fern liegt, daß ich aber auch andererseits nicht einsehe, warum man solche Dinge verschweigen soll, sobald sie zum Zwecke sachlicher Klarstellungen notwendig erwähnt werden müssen. Dies aber scheint mir hier der Fall zu sein, denn wie ich glaube, kann man E. Machs Stellung zu dem Problem der Grundlagen der Physik seit 1910 nicht ganz verstehen, ohne auf diesen Punkt einzugehen. Und da von Reichenbach implizit Machs geistige Intaktheit im Alter in Frage gezogen wird, so ist es im Interesse des Andenkens dieses Forschers gelegen, hier Klarheit zu schaffen. Ich kam Anfang 1910 mit E. Mach in Korrespondenz, da dieser nach Lektüre meiner „Grundlinien einer Kritik und exakten Theorie der Wissenschaften, insbesondere der mathematischen" (München 1907) an mich schrieb. Im gleichen Jahre erschien bei Joh. Ambros. Barth in Leipzig mein Büchlein „Grenzen und Ziele der Wissenschaft", das meine Theorie der Exhaustion, die schon in der vorigen Schrift gestreift war, in kurzer und einfacher Darstellung, soweit damals entwickelt, enthält. E. Mach schrieb mir darauf einige Zeilen, in denen er sich klar über seine Stellung zum „Apriori" (hier im umfassendsten logischen Sinne) ausspricht, und die zeigen, daß meine Exhaustionslehre, die ja eine Art eines solchen Apriori einführt, ihn zu überzeugen vermocht hatte. Er schreibt (4. September 1910): „Durch die freundliche Übersendung Ihrer schönen Schrift .... haben Sie mir eine ganz ungewöhnliche Freude bereitet. Daß Sie die Vorarbeiten ohne Voreingenommenheit zu beurteilen wußten, und daß es

vorstehender Abhandlung soeben erschienenen Aufsatz von I. Bauschinger „Die astronomische Festlegung des Trägheitssystems" („Die

---

Ihrem glücklichen Blick gelungen ist, deren divergente Auffassungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, wird gewiß als ein wesentlicher Fortschritt erkannt werden und wird Ihnen allgemeine Anerkennung eintragen. Sie standen als Mathematiker von vornherein den Aprioristen, ich hingegen als Physiker den Empiristen näher. Als ich aber durch reichlich 40 Jahre meinen Gegenstand von den verschiedensten Seiten betrachtete, war es gewiß weniger eigensinnige Abneigung gegen den Apriorismus, als das Bedürfnis, die Ausblicke von meinem ursprünglichen Standpunkt zu erschöpfen, was meine Versuche bestimmte ....." Daß nun Mach in meiner Auffassung, die in meinen 1911 erschienenen „Grundlagen der angewandten Geometrie" noch näher ausgeführt worden war, eine von ihm gebilligte Erkenntnis fand, geht aus dem hervor, was er in der Vorrede zur 7. Auflage der „Mechanik" schreibt. Hierher gehört auch ein Brief vom 26. Jan. 1912, worin er wiederum bemerkenswerte Stellung zur Frage des Apriori nimmt: „In einiger Zeit werden Sie die 7. Auflage der Mechanik erhalten; sie ist etwas homogener geworden, aber Revolutionen macht man mit 74 Jahren nicht mehr. Die müssen die Jüngeren machen. Die Alten begnügen sich damit, hiezu sie zu beglückwünschen, was hiemit von Herzen geschehen! Poincaré mit seinen Konventionen schätze ich, doch fehlt mir etwas daran. Die Konventionen sind keineswegs willkürlich, sondern mit furchtbarer Gewalt aufgedrängt. Schon der Wilde, der Bogen, Pfeil und Schleuder erfunden, hat, ohne es zu wissen, das Trägheitsprinzip statuiert. Auch an Kant fehlt mir manches. Ich sehe nur im a priori eine größere Besonnenheit desjenigen, der ein Gebiet zum zweiten, dritten, n-ten mal durchmustert. Auch die Ökonomie kann noch sehr verschiedene Ausblicke erhalten." Dies zeigt wohl mit vollkommener Deutlichkeit, daß Mach tatsächlich hier einen neuen Weg sah. Dieser neue Weg aber ist das, was ich unter dem Ausdrucke der Exhaustion zusammengefaßt habe. Die systematische Anwendung dieses Verfahrens liefert in notwendiger Folgerichtigkeit dann das, was ich in meinen „Grundlagen der Physik" die „reine Synthese" genannt und in „Physik und Hypothese" in seiner methodologischen Begründung näher ausgeführt habe. Was sich aus der systematischen Anwendung des Exhaustionsgedankens für das Problem des absoluten Raumes ergeben würde, konnte weder ich noch Mach damals völlig schon übersehen. Es zeigt sich also, daß Ernst Mach keineswegs jener für jede andere Ansicht blinde und engherzige Empirist war, als den ihn uns z. B. Petzold gerne darstellen möchte. Wenn Reichenbach Mach vorwirft, daß er die „Kühnheit" und „Intensität" der Gedanken der Relativitätstheorie wegen Alter und Krankheit nicht mehr zu erfassen vermocht habe, so vergißt er bei dieser stark ästhetischen Betrachtungsweise, daß diese bei mathematisch-physikalischen Theorien doch nicht den Kern der Angelegenheit trifft, und daß da noch ein sehr ausschlaggebender Gesichtspunkt hinzukommt, nämlich die Richtigkeit oder methodologische Fundiertheit der Theorie. Und diese letztere Seite stand eben bei Mach

Naturwissenschaften", X. 1922, S. 1005—1010) (Vortrag auf der Leipziger Naturforscherversammlung 22. IX. 1922), der im Anschluß an die Forschungen von v. Seeliger und Anding dieses Problem behandelt.

Bauschinger gibt an, daß wir zwei Wege hätten, ein Inertialsystem zu gewinnen: „Einen durch die Fixsterne, den empirischen und einen durch das Sonnensystem, den dynamischen". Er schildert beide Wege in sehr klarer Weise und gibt an, daß nach Berechnungen von Anding und v. Seeliger, beide so zu gewinnenden Inertialsysteme eine drehende Bewegung von 7,3″ pro saec. gegeneinander haben. Diese reduzierte sich nach einer weiteren Arbeit von H. v. Seeliger („Das Zodiakallicht und die empirischen Glieder in der Bewegung der inneren Planeten", Sitzgsber. d. bayr. Akad. 36, 1906) zu einer Drehung von 6″. Es war in dieser Arbeit v. Seeliger gelungen, durch sehr plausible Annahmen über eine ellipsoidisch geformte, um die Sonne gelagerte Masse kosmischen Staubes, welche zugleich das Zodiakallicht erzeugt, die Bewegung des Merkurperihels zu erklären. Bauschinger zeigt dann, daß die gefundenen Differenzen der beiden Inertialsysteme gerade wegfallen, wenn wir für das Sonnensystem und das Newtonsche Gesetz die Einsteinsche Gravitationstheorie einführen.

Wir wollen versuchen, die Sachlage etwas näher zu betrachten. Das, was Bauschinger das empirische Inertialsystem nennt, ist genau unser astronomisches F.K.S. Bauschinger formuliert genau das Verfahren, das der Aufstellung desselben zugrunde liegt, und das sich im wesentlichen mit dem im Text angegebenen deckt. Die schönen und

---

dauernd im Vordergrund. Sicherlich war da manches bei Mach mehr gefühlsmäßig, aber die Relativitätstheorie ist ja in ihren letzten Grundlagen mindestens ebenso auf gefühlsmäßigen und gänzlich unbewiesenen, ursprünglich unbewußten Meinungen aufgebaut. Er fühlte sich durch die Kritik Newtons auf Konsequenzen gedrängt, die ihm selbst quälend waren, ohne deshalb zu behaupten, daß es nie einen anderen Ausweg geben könne. Daß es aber so, wie es die Relativitätstheorie meinte, sicher nicht sein könne, das fühlte der alte Wahrheitssucher mit absoluter Deutlichkeit. Und dieser Eindruck bei demjenigen Manne, der ein ganzes langes Leben fast ausschließlich der methodologischen Betrachtung der Physik gewidmet hatte, der in diesen Dingen schon rein aus Übung mit einem Blicke mehr Tiefen sah, als jemand, der sich nicht so speziell mit diesen Dingen beschäftigt, der — von einem rein äußerlichen Gesichtspunkte aus gesehen — sich selbst desavouierte, wenn er sich gegen die Relativitätstheorie wandte, dieser Eindruck sollte nicht so leichthin behandelt werden, wie dies durch Reichenbach geschieht und kann nicht mit der objektiv als unrichtig nachweisbaren Annahme einer Abnahme der Geisteskräfte im letzten Jahrzehnt seines Lebens abgetan werden.

tiefwurzelnden Probleme, die in der Aufstellung des astronomischen F.K.S. noch stecken, können wir hier nicht in Detail behandeln. Näher an die hier behandelten Fragen gelangen wir, wenn wir uns Bauschingers „dynamischem Inertialsystem“ zuwenden.

Wir wollen versuchen, diese Darlegungen Bauschingers gleich unter den im Texte gegebenen Gesichtspunkten zu behandeln. Wenn wir uns zunächst die Bewegung des Sonnensystems in unserem astronomischen F.K.S. vorstellen, dann müssen wir uns dieses sozusagen als „starren Körper“ denken, d. h. wir müssen in ihm ein festes Koordinatensystem so einführen, daß wir alle Bewegungen innerhalb des Sonnensystems darauf beziehen können. Hierfür wählen wir hier die Ebene der festen Ekliptik mit der Sonne als Ursprung[1]). Wenn wir dann die Bewegung des Frühlingspunktes gegen die Fixsterne (etwa die des Boßschen Kataloges) feststellen, dann muß sich diese Bewegung zusammensetzen a) aus der Bewegung des Punktes relativ zum Sonnensystem und b) aus der Bewegung des Sonnensystems als Ganzem. Diese beiden Anteile können wir trennen. Der Teil der Bewegung, welcher aus den Umständen des Sonnensystems allein in sich herrührt, folgt aus der Berechnung nach dem Newtonschen Gesetz und den Gesetzen der Mechanik. Nun ist diese Berechnung der Präzessionskonstante mit der nötigen Genauigkeit nicht möglich. Dennoch läßt sich ein Weg angeben, um wenigstens im Effekt die Trennung durchzuführen.

Nun wird die stellarstatistische Präzession, d. h. die gegenüber dem astronomischen F.K.S. berechnet, indem ich die gemessenen Änderungen der Rektaszension, Deklination und Entfernung eines Fixsterns pro Jahrhundert ansetze als Wirkung einer infinitesimalen Bewegung des Sonnensystems mit 3 Drehungs- und 3 Translationskomponenten. Mache ich dies für die 6000 Sterne des Boßschen Kataloges, so erhalte ich theoretisch 6000 Gleichungen für die 6 Unbekannten, aus denen mittels Ausgleichsrechnung die Werte so erhalten werden, daß „die übrigbleibenden Bewegungen der Sterne in ihrer Summe auf das geringste Maß zurückgeführt werden“. Dann liefern die 3 Translationskomponenten die sog. Apexbewegung des ganzen Sonnensystems. Zunächst sind natürlich die gefundenen 6 Bewegungskomponenten solche der Erde. Da aber in der Wahl des betrachteten Punktes, nämlich des Frühlingspunktes, schon die Eliminierung der Bewegung der Erde

1) Über die nähere Festlegung und Bestimmung dieses Koordinatensystems (einschließlich der Festlegung eines festen Polarstrahles in der Ekliptik) vgl. Bauschinger l. c. S. 1008 linke Spalte.

in ihrer Bahnellipse liegt, so stellen die Translationskomponenten nunmehr die Apexbewegung, die sie mit dem ganzen Sonnensystem gemeinsam hat, dar.

Was nun die Rotationskomponenten angeht, so liefern diese die Gesamtdrehung des Erdäquators gegen das F.K.S., die sich teilt in eine Drehung relativ zum Sonnensystem und eine solche des ganzen Sonnensystems gegen das F.K.S.

Diese beiden Effekte lassen sich nach einem Gedanken von Anding trennen, indem man die Säkularbewegungen der Richtungselemente der Planetenbahnen (also der Knotenlänge Ω, der Neigung i und der Perihellänge $\tilde{\omega}$, nach der Bezeichnung von Anding [Enz. d. math. Wiss. VI, 2, S. 9]) einerseits durch Messung, andererseits durch Rechnung bestimmt. Die dabei auftretenden Unterschiede können dann in die Drehungskomponenten der theoretisch berechneten Ekliptik um die empirisch gemessene, welche auf die Fixsterne bezogen ist, umgewandelt werden. Die gemessenen Größen enthalten nun die Gesamtänderungen der Richtungselemente gegenüber dem astronomischen F.K.S., die berechneten nur die Änderungen relativ zum Sonnensystem. Daraus zeigt sich, daß die Unterschiede zur Bestimmung der relativen Drehung des Sonnensystems gegen das astronomische F.K.S. führen werden.

Wenn wir also hören, daß das Inertialsystem des Sonnensystems gegen das der Fixsterne sich um 6″ pro saec. in der Ebene der korrigierten Ekliptik (Inertialekliptik) dreht, so heißt das, daß das ganze Sonnensystem gegenüber dem astronomischen F.K.S. diese Drehung macht, und also in etwa 21,6 Millionen Jahren eine volle Umdrehung ausführt.

Wenn nun Bauschinger davon spricht, daß „nur durch eine Änderung des Inertialsystems selbst, also durch eine Änderung des Newtonschen Gesetzes eine befriedigende Lösung der Frage zu erwarten“ (l. c. S. 1009) war, nämlich der Frage nach der „unerklärlichen Bewegung“ des dynamischen Inertialsystems gegen das empirische, so gibt uns dies einen Blick auf die Voraussetzungen, die Bauschinger seinen Überlegungen zugrunde legt. Die wesentlichste ist, daß das, was er dynamisches Inertialsystem nennt, überhaupt ein solches ist. Steht man nun auf dem empiristischen Standpunkt, der sagt, daß ein Inertialsystem empirisch festgestellt werden könne und müsse, dann erscheint tatsächlich das Genannte als ein solches, da es völlig durch die auf dem Trägheitsprinzip aufgebaute Newtonsche Mechanik darstellbar erscheint, eben bis auf die genannte Drehung [1]).

1) So sagt z. B. auch C. Neumann in einer Note „Über die sog. absolute Bewegung“ (Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904): „So wird man

Deren objektives Vorhandensein gibt nun zu dem ganz richtigen Gedanken Bauschingers Anlaß, daß das Inertialsystem geändert werden müsse. In der Tat haben wir ja auch das astronomische F.K.S. zu diesem gewählt, und aus der Drehung erkannt, daß das Sonnensystem nicht genau ein Inertialsystem ist. Bauschinger jedoch meint, an dem Sonnensystem als Inertialsystem festhalten zu müssen und ist bereit, dies durch eine Änderung des Gravitationsgesetzes zu erzwingen. Dazu liegt nun keinerlei hinreichender Grund vor. Warum soll gerade das Sonnensystem ein bis auf alle Dezimalstellen vollkommenes Inertialsystem darstellen? Warum sollten wir gerade diesen Effekt zu erzwingen suchen? Auch aus methodologischen Gründen sollte es, auch abgesehen von unserem Standpunkt, der es überhaupt der Wahl überläßt, nur ein System geben, auf das wir alles andere beziehen, dies wäre natürlich Bauschingers empirisches Inertialsystem. Andererseits ist nichts unwahrscheinlicher, als daß das Sonnensystem ohne jede Gesamtrotation durch den Weltraum eilen sollte, und wir sahen, daß sie sich durch eine ganz ungezwungene und natürliche Interpretation der vorhandenen Zahlen sofort ergibt. Es zeigt sich, daß die fundamentalen Forschungen und Rechnungsresultate von v. Seeliger und Anding auf diese Weise eine viel natürlichere und innerhalb der oben angegebenen Resultate konsequentere Interpretation erhalten, als sie die Gravitationstheorie der Relativitätstheorie zu bieten vermag, wie ja auch die Seeligersche Erklärung der Merkurperihelbewegung genau in derjenigen Linie liegt, in der die Astronomie überhaupt ihren Gegenstand anfaßt und stets anfassen muß, und deshalb schon rein methodologisch stets das Übergewicht gegenüber einer Erklärung durch die nur rechnerisch-formal aber weniger methodologisch fundierte Relativitätstheorie haben muß.

Man liest gelegentlich in den einschlägigen Schriften von einer Drehung der Fixsternwelt um das Sonnensystem. Wir stehen hier sozusagen im „kleinen" vor einer analogen Sachlage wie bei dem Übergange vom Ptolemäischen zum Copernikanischen System. Ein gemeinsamer Dreheffekt des Fixsternhimmels relativ zum Sonnensystem wird

---

sicher sein können, daß die Richtung der in solcher Weise [nämlich mittels des Newtonschen Gesetzes für ein unbestimmtes F.K.S. berechnet] für unser Planetensystem sich ergebenden Laplaceschen Ebene invariabel ist in bezug auf jenes unbekannte System A." (welch letzteres das F.K.S. ist, das Neumann früher durch seinen Körper α kennzeichnete). Auf Grund der im Texte gegebenen Resultate wird sich kein zwingender Grund in dieser Hinsicht anführen lassen.

darnach immer als eine Drehung des Sonnensystems aufzufassen sein, soweit nicht eine Drehung des Fixsternhimmels unabhängig vom Sonnensystem festgestellt ist. Erst dann liegt aber in diesen Fragen die Möglichkeit eindeutiger Entscheidungen vor, wenn wir die im Texte getroffenen systematischen Gesichtspunkte gewonnen haben.

So zeigt gerade dieses Problem in besonders durchsichtiger Weise die Funktion der Wissenschaft als eines „Sichhineinbauens“ der menschlichen Begriffsbildungen in die Realität, wie das die Exhaustion mit sich bringt. Bei dieser Funktion, die also immer nur in endlichem aber stetig wachsendem Bereich wirken kann, kann es niemals dazu kommen, daß irgendwelche Formeln oder Gesetze für das Unendliche beansprucht werden. So vermag unsere Betrachtungsweise die sich hieraus ev. ergebenden Schwierigkeiten zu vermeiden.

München, den 5. Dezember 1922.

Über den „Colson-Russel-Effekt“, „Photechie“, „Metallstrahlen“, „Photoaktivität“ und andere strahlungsähnliche Erscheinungen.

Von E. Rumpf.

(Mit 1 Figur.)

I. Historisches.

Mit großer Häufigkeit tauchen in der Literatur Nachrichten auf von Beobachtungen über entwickelbare Einwirkungen verschiedener Körper auf photographische Schichten, die strahlungsähnlichen Charakter haben und mit den verschiedenen in der Überschrift gegebenen Namen belegt werden. Die wichtigsten aus der großen Zahl von Veröffentlichungen über diesen Gegenstand sind im Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit unter den Nummern 1—25 angeführt.

Die behandelte Erscheinung wurde an den verschiedensten Körpern festgestellt: an Metallen (*Zn*, *Mg*, *Al*, *Na*, *Cd*, *Pb* u. a.), an Wasserstoffsuperoxyd, sowie an fetten und flüchtigen Ölen und endlich auch an natürlichen organischen Körpern, wie Holz, Federn, Blut, Schmetterlingsflügel, Papier usw.

Ein Teil dieser Körper muß zur Erlangung seiner Wirksamkeit belichtet werden; bei einem anderen, wie den Metallen, genügt ein Reinigen der Oberfläche durch Feilen, Schaben oder Schmirgeln.

Von den Eigenschaften des Effektes wird besonders das Durchdringungsvermögen beschrieben. Er vermag bis zu 1 cm Luft zu überbrücken, geht durch Aluminium- und Goldfolien gut hindurch, während er von Deckgläschen (0,1 mm) aufgehalten wird. Czermak (13) berichtet, daß die Wirkung von roter Gelatinefolie aufgehalten wurde, von gelber und blauer jedoch nicht.

Schläpfer (22, Blut) und Czermak (13, besonntes Papier und Zink) glauben geradlinige Fortpflanzung des Effektes nachgewiesen zu haben, während Colson (1, Zink) u. a. diese leugnen.

Czermak meint auch Reflexionsversuche glücklich durchgeführt zu haben.

Die Wirksamkeit läßt sich auf andere Körper übertragen; so kann man z. B. unbesonntes Papier durch Kontakt mit blankem Zink oder besonntem Papier „aktivieren“.

Nach Precht und Otsuki (19) werden Aluminiumfolien, die zu Durchdringungsversuchen mit Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden, angegriffen, d. h., es läßt sich eine Vermehrung mikroskopischer Löcher beobachten.

Jodkaliumpapier wird durch alle Körper, die den Effekt zeigen, gebräunt — auch bei nicht unmittelbarem Kontakt.

Lengyel (7, Zink) teilt mit, daß Feuchtigkeit zur Erzeugung des Effektes erforderlich ist, und daß Anwesenheit von Kohlensäure die Wirkung erhöht.

Daß Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der Erregung des Effektes spielt, zeigt in sehr schöner Weise Schläpfer (22), indem er Blut von Kaninchen, die mit Blausäure vergiftet wurden, auf die photographische Schicht im Abstand von einigen Millimetern wirken ließ. Blausäure setzt bekanntlich die Oxydationsfähigkeit herunter. Es fand sich nun, daß vergiftetes Blut die photographische Platte nicht anregte, während unvergiftetes Blut deutliche Schwärzungen ergab. Das vergiftete Blut ließ sich auch durch Besonnung nicht „aktivieren“, während unvergiftetes sich bis zum völligen Vergilben wiederholt aktivieren läßt und seine Wirksamkeit durch Tage behält.

Die bisherigen Erklärungsversuche des Effektes divergieren beträchtlich:

Precht und Otsuki (19—21) ist der Beweis wohl mit Sicherheit

gelungen, daß die von Wasserstoffsuperoxyd ausgehende Wirkung rein chemischer Natur ist. (Im Gegensatz zu Grätz! [12].)

Colson (1) meinte, eine Verdampfung des Zinks bei Zimmertemperatur sei die Ursache des von ihm an diesem Metall entdeckten Effektes.

Russel (5) und Merkens (18) führen als Erklärung der Wirkung von Metallen und organischen Körpern Spuren von Wasserstoffsuperoxyd an, die bei jeder Oxydation auftreten.

Lengyel (7) hingegen behauptet, daß das auf die photographische Schicht wirksame Agens Wasserstoff sei, der bei jeder chemischen Veränderung der Zinkoberfläche aus der feuchten Luft frei wird.

(Tatsächlich erzeugt sowohl Wasserstoff (Lengyel) als Wasserstoffsuperoxyd [Russel, Merkens, Precht und Otsuki] entwickelbare Schwärzungen auf der photographischen Platte.)

Die meisten der übrigen im Literaturverzeichnis unter (1) bis (25) genannten Autoren glauben in der behandelten Erscheinung eine Strahlung erkennen zu sollen, über deren Art allerdings oft wenig gesagt wird. Nach einigen soll es sich um eine korpuskulare Eigenstrahlung der betreffenden Körper handeln, andere sprechen von einer kurzwelligen Strahlung.

An eine solche denkt wohl auch Schläpfer; sie soll durch Oxydation hervorgerufen werden. Nach ihm würde die Besonnung eine Erhöhung der Oxydation zur Folge haben.

Ebenso ist Czermak auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß gekommen: „Obige Präparate (Zink und besonntes Papier) senden eine diffuse Strahlung aus, welche dem blauen Ende des Spektrums angehört".

Wie erwähnt, scheinen mir von den vielen Versuchen, die sich mit diesem strahlungsähnlichen Effekt beschäftigen, nur die von Precht und Otsuki abschließend erwiesen zu haben, daß es sich bei Wasserstoffsuperoxyd nicht um eine Strahlung handelt. Bezüglich der übrigen angeführten Stoffe scheint mir die Frage noch offen.

II. Eigene Versuche.

Um die Frage nach dem Wesen des Effektes einer Klärung näher zu bringen, habe ich nun einige Versuche durchgeführt, die wohl imstande sein dürften, die physikalischen Möglichkeiten einer Erklärung durch Strahlung auszuschließen.

Insbesondere im Hinblick auf die moderne Atomtheorie schien es mir durchaus nicht ausgeschlossen, daß bei jedem chemischen Vorgang eine Wellenstrahlung auftritt.

Hat doch Radziszewski (26) schon 1880 gezeigt, daß viele organische Verbindungen bei Oxydation sichtbare Strahlen aussenden. Und Placidus Heinrich (27) schreibt 1820: „In allen drei Naturreichen gibt es Körper, welche, dem hellen Tageslicht auf kurze Zeit ausgesetzt, im Dunkeln leuchten". (Man vergleiche damit den Schläpferschen Versuch mit dem vergifteten Kaninchenblut!) Auch das Leuchten von Glühwürmchen, Leuchtbakterien, Leuchtpilzen usw. soll nach neueren Anschauungen durch Oxydation ausgelöst werden (Winterstein, 28). Endlich konnten P. Villard (8), F. Richarz, R. v. Helmholtz und R. Schenk (29—32) und M. Otto (33) beobachten, daß zerfallendes Ozon sichtbar leuchtet. Und schließlich seien die Beobachtungen von F. Richarz, R. v. Helmholtz und R. Schenk erwähnt, nach denen Ozon den Dampfstrahl kondensiert, sowie die von C. T. R. Wilson (34), nach denen einige Metalle übersättigte Feuchtigkeit aus der Luft kondensieren, wenn auch die beiden zuletzt genannten Versuche wohl allgemein auf Kondensation um Wasserstoffsuperoxydtröpfchen zurückgeführt werden.

Es war also nicht ausgeschlossen, daß man es bei den vielfach beschriebenen strahlungsähnlichen Erscheinungen in der Tat mit einer Strahlung zu tun habe, die eine allgemeine Folge jeden chemischen Prozesses sei. In dieser Vermutung wurde ich bestärkt durch die Berechnung, daß die meisten Wärmetönungen, umgerechnet auf das Atom nach der Bohrschen Frequenzbedingung Wellenlängen ergeben, die im sichtbaren oder ultravioletten Teil des Spektrums liegen.

Angeregt durch diese Überlegungen, stellte ich nun folgende Versuche an. Als Versuchskörper wählte ich Zink, das mir in großer Reinheit vom Metallwerk Steeg gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Als photographische Schicht diente mir „Plattenfort" der Farbenfabriken Leverkusen, das sich recht gut bewährte.

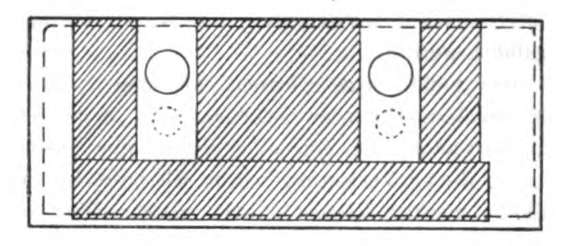
1. Durchdringungsversuche durch farbige Gelatinefolien scheinen mir die Beobachtungen Czermaks (13) über die Abhängigkeit von der Farbe nicht zu bestätigen; die von mir angewendeten drei Gelatinefolien (ziegelrot, weinrot und violett) zeigten gleiche Durchlässigkeit.

2. Absorptionsversuche durch Aluminiumfolien von etwa 0,4 μ Dicke schienen mir zunächst für eine Strahlung zu sprechen, denn durch 16 übereinanderliegende Aluminiumfolien (zusammen 6,7 μ) bekam ich noch leicht entwickelbare Schwärzungen bei dreitägiger Exposition. Allerdings stellte sich heraus, daß die einzelnen Folien von unzähligen kleinsten Löchern durchsetzt waren; es war also Diffusion eines Gases sogar durch die 16 übereinanderliegenden Folien nicht

ausgeschlossen. (Kontrollversuche erwiesen, daß diese Aluminiumfolie selbst keinen Einfluß auf die photographische Schicht hatte, auch dann nicht, wenn die Folie, z. B. durch ein Kupferstück beschwert wurde.)

3. Entscheidend gegen eine Wellenstrahlung spricht aber folgender Versuch: Ein kräftiger Luftstrom vermag die Wirkung vollkommen zu verhindern.

Die Versuchsanordnung war einfach: Über die empfindliche Schicht kam ein dünnes, reckteckiges Aluminiumblech (68×28×0,1 mm) mit zwei kreisförmigen Löchern von 5,8 mm Durchmesser im Abstand von 30 mm der Mittelpunkte, wie in der nebenstehenden Zeichnung ersichtlich. Das Blech war genügend gealtert, so daß es die photographische Schicht nicht mehr beeinflußte. Darauf waren mit wenig Klebwachs Glasplättchen von 1,0 mm Dicke geklebt (in der Zeichnung schraffiert), die über den Löchern im Aluminiumblech je einen Kanal



von 1×8 qmm Querschnitt freiließen, wenn auf die Glasplättchen ein Zinkklotz mit ebener, frisch geschmirgelter Fläche, etwas kleiner als das Aluminiumblech (in der Zeichnung gestrichelt) gelegt wurde. Dieser Zinkklotz war mit zwei Bohrungen (3,7 mm Durchmesser) versehen, die dann über die durch gestrichelte Kreise gekennzeichneten Stellen der Luftkanäle zu stehen kamen. Über beiden Löchern des Aluminiumbleches waren demnach Flächen aktiven Zinkes; die ganze Anordnung war vollkommen symmetrisch gebaut. Die linke Seite unterschied sich nur dadurch von der rechten, daß durch die linke Bohrung ein kräftiger Luftstrom mit einer Wasserluftpumpe gesaugt wurde, der nach dem Aufsetzen des Zinks auf die Glasplättchen seinen Weg durch den linken Kanal nehmen mußte. Eine nachträgliche Messung der geförderten Luftmenge ergab etwa 11 Liter in der Minute, was in dem Kanal einer Strömungsgeschwindigkeit von 136 m in der Minute entspricht.

Der Versuch wurde in folgender Reihenfolge begonnen: Die Zinkfläche wurde eben geschmirgelt, ein Röhrchen, das an die saugende Wasserluftpumpe angeschlossen war, in die eine der Bohrungen des

Zinkklotzes eingesteckt, worauf die blanke Zinkfläche auf die Glasplättchen über dem Aluminiumblech gelegt wurde, unter dem sich bereits die empfindliche Schicht befand. Das Ganze wurde nun in einem vollkommen lichtsicheren Holzkasten von etwa 0,2 cbm Rauminhalt bei fortwährend laufender Luftpumpe durch 55 Stunden belassen und hierauf entwickelt.

Wenn der Effekt auf einer durch Oxydation des Zinks angeregten Wellenstrahlung beruhte, so mußte die linke Seite eine stärkere Schwärzung zeigen als die rechte, weil links fortwährend neuer Luftsauerstoff auf die Zinkoberfläche gebracht wurde und eine Wellenstrahlung durch einen Luftstrom nicht abgelenkt werden kann.

Es zeigte sich aber links nicht die geringste entwickelbare Schwärzung, während rechts das Loch im Aluminiumblech sich deutlich abbildete. Dieser Versuch beweist wohl einwandfrei, daß es sich bei dem behandelten Effekt um eine Wellenstrahlung des Zinks nicht handeln kann.

4. Es blieb noch zu untersuchen, ob der Effekt durch eine vom Zink ausgehende Korpuskularstrahlung (worunter Elektronen oder Ionen verstanden sind) verursacht wird. Auch auf diese Frage gab eine einfache Versuchsanordnung eine verneinende Antwort.

Auf die photographische Schicht wurde abermals ein 0,1 mm dickes Aluminiumblech gelegt; diesmal mit drei Löchern von 5,7 mm Durchmesser, die mit je einer Aluminiumfolie von 0,4 μ überklebt waren. Durch Glasplättchen (0,1 mm dick) voneinander und vom Aluminiumblech isoliert, kam über jede der Lochblenden die blanke Fläche eines Zinkklotzes. Die beiden äußeren Klötze wurden mit den Minus- bzw. Plus-150-Volt-Klemmen der städtischen Lichtleitung verbunden, während der mittlere Klotz ebenso wie das Aluminiumblech an den Nulleiter angeschlossen wurde. Die Zinkklötze wurden blank geschmirgelt und mit angeschalteter Spannung auf die Glasplättchen (die natürlich die mit Folie überklebten Löcher freiließen) gelegt und so im lichtdichten Kasten durch mehr als 60 Stunden belassen.

Da mithin zwischen Zink und photographischer Schicht eine Potentialdifferenz von + bzw. — 150 Volt herrschte, so hätten vom Zink ausgehende negative bzw. positive Korpuskularstrahlen wohl sicher von der photographischen Schicht abgehalten werden müssen; es hätte sich also ein Unterschied in der Schwärzung ergeben müssen, wenn Korpuskularstrahlen die Ursache des Effektes wären.

Die Entwicklung zeigte aber unter allen drei Lochblenden des Aluminiumbleches keinen merklichen Unterschied in der Schwärzung.

Alle drei kreisrunden Flecke sind, soweit sich dies mit freiem Auge feststellen läßt, gleich stark geschwärzt. Dieser Versuch beweist wohl einwandfrei, daß es sich bei dem behandelten Effekt auch um eine elektrische Korpuskularstrahlung nicht handeln kann.

III. Das Wesen des Effektes.

Nachdem meine Versuche beide Möglichkeiten der Strahlung widerlegt haben, bleibt nur noch die chemische Beeinflussung der photographischen Schicht durch die chemisch sich verändernde Zinkoberfläche als Erklärung für den Effekt anzunehmen. Darüber habe ich keine Untersuchungen angestellt, ich meine aber, daß nach den obigen Ausführungen Russel das Richtige getroffen hat, wenn er als Agens Wasserstoffsuperoxyd vermutet, das bei jeder Oxydation in Spuren auftritt, auf das die photographische Schicht sehr empfindlich anspricht, besonders da nach Lengyel Anwesenheit von Feuchtigkeit zum Eintreten des Effektes notwendig ist.

Ich zweifle nicht, daß der Effekt bei den übrigen Körpern, mag er durch Besonnung oder ohne diese entstehen, auf derselben Ursache beruht, wie die von mir untersuchte Zinkwirkung, soweit die Erscheinung durch dünne Gläser nicht hindurchzudringen vermag.

Davon streng zu unterscheiden sind natürlich die Leuchterscheinungen organischer Verbindungen (zu denen wohl auch Leucht-Tiere und -Pflanzen gehören) und die verschiedenen Phosphoreszenzerscheinungen (die zum Teil vielleicht auch auf chemischem Leuchten beruhen) und endlich die Lichterscheinungen von zerfallendem Ozon. Anscheinend handelt es sich hier durchgehends um sichtbare Strahlungen, vielleicht auch um Wellenstrahlungen im sichtbaren Gebiet unter der Reizschwelle des Auges.

IV. Literaturverzeichnis.

1. R. Colson, Action de zinc sur la plaque photographique. C. R. 123, 49, 1896.
2. W. J. Russel, Über die Wirkung von gewissen Metallen und organischen Substanzen auf photographische Platten. Eders Jahrbuch 13, 9, 1899. (Referat.)
3. —, Über die von gewissen Metallen und anderen Substanzen ausgeübte Wirkung auf eine photographische Platte. Chem. News 75, 302—6, 25/6; Referat: Chem. Zentralblatt 1897/II, 449.
4. —, Weitere Versuche über die durch gewisse Metalle und andere Körper auf eine photographische Platte ausgeübte Wirkung. Chem. News 77, 167—70, 15/4. Royal Society [24/3*]. Referat: Chem. Zentralbl. 1898, I, 1083.

5. W. J. Russel, Wasserstoffsuperoxyd als das aktive Agens bei der Erzeugung von Bildern auf photographische Platten im Dunkeln. Proc. Roy. Soc. London **64**, 409—419, [2/3*]. Referat: Chem. Zentralbl. 1899, I, 1005.
6. —, Über Bilder, die im Dunkeln auf photographischen Platten entstehen. Proc. Roy. Inst. **16**, 140—46, 1900. Referat: Zeitschr. f. phys. Chemie **37**, 1901.
7. Bela von Lengyel, Über die Wirkung einiger Gase und Metalle auf die photographische Platte. Ann. d. Phys. **68**, 1162, 1898.
8. P. Villard, Sur une propriété nouvelle des corps traités par l'ozone. Bull. Soc. Fr. d. Phys. 1902, 7*—8* (Résumé). Referate: Fortschr. d. Phys. 1902, II, 728 und 1902, II, 189.
9. L. Graetz, Über eigentümliche Strahlungserscheinungen. Phys. Zeitschr. **4**, 160, 1902/3.
10. —, Über die Strahlungserscheinung des Wasserstoffsuperoxyds. Phys. Zeitschr. **4**, 271, 1902/3.
11. —, Über die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds. Phys. Zeitschr. 5, 688, 1904.
12. —, Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. d. D. phys. Ges. 1905, 78.
13. J. Blaas u. P. Czermak, Über auffallende, durch die photographische Platte erkennbare Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **5**, 363, 1904.
14. F. Streintz, Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium. Phys. Zeitschr. **5**, 736—737, 1904.
15. — u. O. Strohschneider, Versuche über Metallstrahlung. Ann. d. Phys. 4, **18**, 198, 1905.
16. F. Streintz, Über Metallstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. 1905, 292.
17. —, Über Metallstrahlung. Wien. klin. Wochenschr., Jahrg. XVIII, 1905.
18. W. Merckens, Über strahlungsartige Einwirkungen auf die Bromsilbergelatine. Ann. d. Phys. **16**, 667, 1905.
19. J. Precht u. C. Otsuki, Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. d. D. Phys. Ges. 1905, 53.
20. —, Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. d. D. Phys. Ges. 1905, 162.
21. —, Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd. Ann. d. Phys. **16**, 890, 1905.
22. V. Schläpfer, Photoaktive Eigenschaften des Kaninchenblutes. Pflüg. Arch. **108**, 537—562, 1905.
23. —, Beiträge zur Frage der oxydativen Leistungen der tierischen Zelle und deren allgemeine biologische Bedeutung. Pflüg. Arch. **114**, 301—385, 1906.
24. —, Die biologische Bedeutung der Photoaktivität des Blutes und ihre Beziehung zur vitalen Licht- und Wärmewirkung. Münchn. med. Wochenschr. Jahrg. **58**, 1906/II, 2143.
25. E. Abderhalden, Weitere Studien über die von einzelnen Organen hervorgerufenen Substanzen mit spezifischer Wirkung. II. Mitteilung. Pflüg. Arch. **176**, 236, 1919.

26. B. Radziszewski, Über die Phosphorenz der organischen und organisierten Körper. Lieb. Ann. d. Chemie 203, 305—36, 1880.
27. P. Heinrich, Über Phosphoreszenz durch Bestrahlung. Journ. f. Chemie und Physik, hrsg. v. Schweigger und Meinecke, 29, 101, 1820.
28. H. Winterstein, Handbuch der vergl. Physiologie III/2, Fischer in Jena, 1910—14, 357 u. 373.
29. R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Ionisation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs. Wied. Ann. 161, 1890.
30. F. Richarz u. R. Schenk, Über die Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten von Ozon. Preuß. Akad. d. Wiss. 1903, 1102.
31. —, Weitere Versuche über die durch das Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen. Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1904, 489.
32. F. Richarz, Bemerkungen über das Entstehen von Ozon. Phys. Zeitschr. 6, 1—2, 1907.
33. M. Otto, Sur l'ozone et les phénomènes de phosphorescence. C. R. 123, 1005.
34. C. T. R. Wilson, Phil. Trans. 192, 403, 1899.

Physikalisches Institut der Universität Graz.

(Eingegangen 28. November 1922.)

Der normale Kathodenfall der Glimmentladung.

Von R. Seeliger.

(Mit 5 Figuren.)

Vor der Kathode einer jeden regulären Glimmentladung liegt bekanntlich ein starker Abfall des Potentials, der Kathodenfall, der im allgemeinen von Druck- und Stromstärke, vom Gas und vom Kathodenmaterial abhängt. Solange jedoch die Basis der Entladung die Kathodenoberfläche noch nicht ganz bedeckt, ist der Kathodenfall unabhängig von der Stromstärke und dem Druck, er ist dann eine für das Gas und das Kathodenmaterial charakteristische Konstante; diese, der sogenannte normale Kathodenfall, besitzt wie jede von Versuchsbedingungen weitgehend unabhängige Größe naturgemäß besonderes Interesse. Im folgenden gebe ich zunächst eine zusammenfassende Diskussion der bisher zur Verfügung stehenden, auf den normalen Kathodenfall bezüglichen Erfahrungstatsachen, welche dazu dienen soll, die hier vor-

liegenden Gesetzmäßigkeiten nach Möglichkeit herauszuarbeiten; daran anschließend soll im zweiten Teil die Theorie besprochen werden.

I. Das Beobachtungsmaterial.

1. Definition des normalen Falles. Da die Potentialdifferenz eines in der Entladung liegenden Aufpunktes gegen die Kathode stetig zunimmt, wenn dieser Aufpunkt stetig von der Kathode zur Anode rückt, ist zunächst eine scharfe Definition des Kathodenfalles notwendig. Die älteren Untersuchungen zeigen deutlich die Unmöglichkeit vergleichbarer und reproduzierbarer Messungen beim Fehlen einer solchen Definition; denn wenn auch der Potentialgradient im Dunkelraum besonders groß ist und gegen das Glimmlicht hin und besonders in diesem rasch zu einem Minimum abnimmt, ist doch das Gesamtgefälle in letzterem durchaus nicht zu vernachlässigen. Es haben darauf besonders Gehlhoff[1]) und dann Rottgardt[2]) aufmerksam gemacht und gezeigt, daß je nach der Größe des in das Kathodenfallgebiet mit einbezogenen Glimmlichtteils Schwankungen der Kathodenfallwerte von durchaus nicht zu vernachlässigender Größe (bis zu etwa 80 Proz.) entstehen können. Die Lage des Aufpunktes kann nun auf zweierlei Weise reproduzierbar festgelegt werden, nämlich entweder optisch oder elektrisch, d. h. entweder durch die optische Grenze des Dunkelraumes gegen das Glimmlicht oder durch die Stelle, an welcher im Glimmlicht der Potentialgradient seinen kleinsten Wert erreicht. Aus praktischen Gründen ist das erstere vorzuziehen; die genannte Grenze läßt sich außer in reinsten Edelgasen[3]) bei nicht zu tiefen Drucken (bis herab zu etwa 1 mm *Hg*) immerhin so genau angeben, daß der Fehler im Wert des Kathodenfalles einige Prozent nicht übersteigt. Als den normalen Kathodenfall wird man demgemäß (nach Gehlhoff) den kleinsten Wert der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Grenze des Dunkelraums gegen das negative Glimmlicht definieren. Die zweite oben genannte Festlegung des Aufpunktes ist von Skinner[4]) und seinen Schülern benutzt worden; über gewisse Vorteile, die hiermit verbunden sind, vgl. gelegentlich im folgenden.

2. Größe des normalen Falles. Die bisher vorliegenden Messungen des normalen Kathodenfalles stimmen, auch wenn man von den ersten augenscheinlich ungenaueren absieht, nicht sehr gut untereinander

1) Gehlhoff, Ann. d. Phys. **24**, 553, 1907.
2) Rottgardt, ebd. **33**, 1161, 1910.
3) Holm, Phys. Zeitschr. **16**, 4, 1915.
4) Skinner, Phys. Rev. **5**, 483, 1915.

überein. Als Gründe kommen neben solchen rein meßtechnischer Art (z. B. Benutzung ungeeigneter Sonden) wohl die folgenden drei in der Hauptsache in Betracht. An erster Stelle ist die mangelhafte Erfüllung der durch die obige Definition gegebenen Bedingung für die Lage des Aufpunktes zu nennen. Die gemessenen Werte werden zu hoch sein, wenn die Sonde zu weit im negativen Glimmlicht liegt und umgekehrt; man wird meist dem jeweils kleinsten Wert das meiste Vertrauen entgegenbringen können. In zweiter Linie kommen Verunreinigungen des Gases und des Kathodenmaterials in Betracht. Bezüglich der ersteren sei auf einige Angaben von Rottgardt l. c. verwiesen, aus denen hervorgeht, daß insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf schon in geringen Mengen den Fall verändern, und zwar erhöhen. Zum Teil gehören vermutlich hierher auch die Beobachtungen, welche von einer Änderung des Falles während des Betriebes der Entladungsröhre berichten und durch verunreinigende Gase aus den Elektroden (und wohl auch aus den Glaswänden) erklärt werden. Eine saubere Trennung dieser Erscheinungen von den nachfolgend genannten und auf Veränderungen der Kathodenoberfläche zurückzuführenden, ist auf Grund der bis jetzt vorliegenden Angaben allerdings nur vereinzelt möglich. Was die Reinheit des Kathodenmaterials anlangt, so kommen, abgesehen von chemischen Unreinheiten des Materials an sich und den noch eingehender zu behandelnden Lösungen oder Absorptionen von Gasen in demselben, Veränderungen der Kathodenoberfläche durch die Entladung in Betracht; es ist sogar zweifelhaft, ob man überhaupt mit wirklich reinen, d. h. chemisch oder physikalisch gegen das Materialinnere unveränderten Oberflächen in der Glimmentladung arbeiten kann. Die Aktivität fast aller Gase gegen Metalle ist bekannt und ist sicher gesteigert unter den in der Entladung herrschenden Bedingungen; dazu kommt noch, daß gerade an der Kathode unter dem Einfluß der auftreffenden positiven Ionen eine Reihe von die Kathodenoberfläche verändernden Vorgängen sich abspielen [1]. In einigen Fällen läßt sich eine solche Veränderung direkt nachweisen; so z. B. stets dann, wenn die Kathode Anlauffarben oder andere sichtbare Änderungen zeigt, oder wenn sich durch Reinigung der Oberfläche (Ausglühen, Schmirgeln, Zerstäubung) Änderungen des Kathodenfalles bewirken lassen, die dann in der Entladung wieder zurückgehen und also sicher mit der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode zusammenhängen [2]. Nicht ohne weiteres zulässig ist aber jedenfalls die Schlußfolgerung, daß die

1) Vegard, Ann. d. Phys. 50, 769, 1916.
2) Vgl. z. B. Raisch, ebd. 36, 909, 1911.

Kathode infolge einer dauernden Selbstreinigung durch Zerstäubung frei von oberflächlichen Verunreinigungen ist. In speziellen Fällen mag dies zutreffen, wie ja z. B. Reinigung der Oberfläche durch Kathodenzerstäubung bei hohem anomalen Fall sich als ein sehr wirksames und bei vielen Untersuchungen nützliches Mittel erwiesen hat. Im allgemeinen jedoch ist das Gleichgewicht zwischen Zerstäubung und Neubildung nicht zu beurteilen und ohne Zweifel gerade bei normalem Fall mit der Bildung von Oberflächenschichten zu rechnen; als Beispiele seien etwa Aluminium in Chlor oder Alkalimetalle in Wasserstoff (gefärbte *K*-Zellen) genannt. Die Frage nach der Reinheit der Kathodenoberfläche ist demgemäß meines Erachtens nur so zu stellen und zu beantworten, daß man untersucht, in welcher Zeit derartige Veränderungen vor sich gehen und ob es gelingt, vorher eine Kathodenfallmessung durchzuführen. Soweit diesbezügliche Angaben vorliegen, beschränken sie sich leider auf durchaus qualitative Bemerkungen („frische Kathode", „nach längerem Gebrauch" usw.); eigene noch unveröffentlichte Untersuchungen über Hysteresiserscheinungen an der Glimmentladung scheinen aber darauf hinzudeuten, daß schon in wenigen Sekunden die Kathodenoberfläche sich verändert. Da zudem die mit den genannten Veränderungen parallel gehenden Änderungen des Kathodenfalles nicht immer in derselben Richtung liegen, versagt hier auch die Möglichkeit, einfach z. B. den kleinsten Wert als den richtigsten anzusprechen. In Edelgasen und in Stickstoff scheinen sich unabhängig von der Gebrauchsdauer konstante Werte zu ergeben, in Wasserstoff und in den Halogenen liegen die Anfangswerte niedriger als die Endwerte, in Sauerstoff und Luft dagegen sind die Verhältnisse gerade umgekehrt[1]. Wo genauere Angaben gemacht sind, wird man wohl den Anfangswerten das größere Vertrauen schenken dürfen.

Von einschneidenderer Bedeutung scheint die Beschaffenheit des Kathodenmaterials zu sein, soweit es sich nicht um Verunreinigungen im gewöhnlichen Sinn, sondern um die Beladung desselben mit Gasen handelt. Während man sich — obgleich hierauf bisher noch nicht genügend geachtet worden ist — vorstellen kann, daß zu einem bestimmten Kathodenmetall in einem bestimmten Gas eine bestimmte Oberflächenbeschaffenheit der Kathode gehört, die sich als Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen Zerstäubung und Neubildung von Oberflächenschichten stationär einstellt und die eine scharfe Definition des Kathodenfalles unter definierten äußeren Entladungsbedingungen durch-

1) Warburg, Ann. d. Phys. **31**, 545, 1887; **40**, 1, 1890.

aus nicht ausschließen würde, hängt die Gasbeladung des Metalles wesentlich von der Vorgeschichte ab. Der Zusammenhang zwischen Kathodenfall und lichtelektrischem Effekt, der weiter unten besprochen ist, macht es sehr wahrscheinlich, daß der erstere ebenso wie letzterer von der Gasbeladung abhängt[1]) und verändert damit die ganze Orientierung einer kritischen Stellungnahme zu den bisherigen Kathodenfallmessungen. Denn die Erforschung des Kathodenfalles befindet sich von diesem Standpunkt aus offenbar in genau derselben Lage wie die Erforschung des lichtelektrischen Effektes[2]) vor Berücksichtigung des Einflusses der im Metall gelösten Gase und ist bezüglich der weiteren Entwicklung dieser gegenüber insofern im Nachteil, als in der Natur der Sache liegend eine reinliche Untersuchung im höchsten Vakuum, hier an sich unmöglich ist. Es ist mir bisher überhaupt noch keine Untersuchung bekannt geworden, bei welcher auf die Vorgeschichte des Kathodenmateriales, auf gründliche Entgasung usw. geachtet worden wäre. Erst in allerletzter Zeit hat Janitzky[3]) einige Beobachtungen mitgeteilt, die sich zwar auf den anomalen Fall beziehen, jedoch in Übereinstimmung mit dem, was man nach dem eben Gesagten erwarten müßte, eine Zunahme des Kathodenfalls mit zunehmender Entgasung ergaben. Wenn trotzdem die bisher ausgeführten Messungen des normalen Kathodenfalls wenigstens einigermaßen übereinstimmende und von demselben Beobachter sogar recht gut reproduzierbare Werte ergeben haben, so liegt dies vermutlich daran, daß eben stets kalte und überhaupt nicht entgaste Metalle benutzt wurden. Die gemessenen Werte wären den lichtelektrischen Höchstwerten analog, welche charakteristisch für das Metall und das in demselben gelöste Gas sind und bei Befreiung von verunreinigenden Oberflächenschichten (oder hier bei Erreichung des oben erwähnten stationären Oberflächenzustandes) erhalten werden. Untersuchungen an Metallen, die nach dem Muster der neuesten lichtelektrischen Arbeiten gründlichst entgast worden sind, wären jedenfalls sehr wünschenswert und aufschlußreich.

Die folgende Tabelle I enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher gemessenen Werte des normalen Kathodenfalles[4]); zur Abkürzung

---

1) Rottgardt, l. c.

2) Eine eingehende Diskussion hat kürzlich Wiedmann, dieses Jahrb. **19**, 112, 1922 gegeben, aus der viele Einzelheiten unmittelbar hierher übernommen werden können.

3) Janitzky, Zeitschr. f. Phys. **11**, 22, 1922.

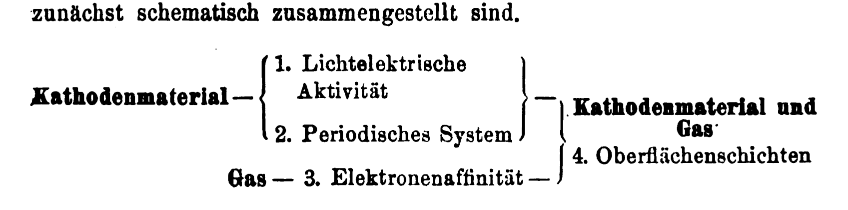
4) Eine ausführlichere Tabelle hat Gehlhoff zusammengestellt für den Artikel „Glimmentladung“ in Graetz' Handbuch Bd. 3, S. 854/855.

Tabelle I.

	Chlor	Sauerstoff	Luft	Wasserstoff		Stickstoff		Helium	Argon		Neon	
Natrium				185 G		178 G		80 G			75 C	
Radium				172 G		170 G		69 G	64		68 C	
Calcium						157 B		86 B	93 B		150 G	86 B
Strontium						157 B		86 B	93 B			
Barium						157 B		86 B	93 B			
Magnesium		310 G	224 R	168 G	153 R	207 G	188 R	125 G	1	119 R	150 G	94 C
Aluminium	280 Rs	(311 S)	229 R	190 G	171 R		179 R	153 G	100 G	100 R	170 G	120 C
Zink		(354 S)	277 R	280 G	184 R		216 R	143 G		119 R		
Eisen			269 R	290 G	198 R		215 R	161 G		131 R		
Nickel			258 R		211 R		197 R			131 R		
Blei			273 R		223 R		210 R			123 R		
Wismut			272 R		240 R		210 R			135 R	221 G	
Kupfer			252 R	300 G	214 R		208 R	177 G		131 R		
Cadmium			260 R		200 R		213 R			119 R		
Antimon			269 R		252 R		225 R			135 R		
Zinn			262 R		226 R		216 R			123 R		
Silber			279 R	295 G	216 R	226 G	233 R	162 G		131 R		
Gold			285 R		247 R		233 R			131 R		
Platin	270—285 Rs	369 G	277 R	300 G	276 R	232 G	216 R	165 G	163 G	131 R		152 C
Molyldän				260 Rs								115 C
Wolfram												125 C

ist die Herkunft bezeichnet mit G (Gehrcke, Handb. d. Rad. III, S. 202), R (Rottgardt l. c.), B (Bräuer, Diss. Berlin 1912), C (Compton, Phys. Rev. **15**, 492, 1920), S (Skinner, Phys. Rev. **7**, 241, 253, 1916), Rs (Raisch, Ann. d. Phys. **36**, 907, 1911). Im einzelnen ist dazu folgendes zu bemerken. Im allgemeinen wird man die jeweils kleinsten Werte für die richtigsten halten dürfen, insbesondere in Wasserstoff, wo die G-Werte durchwegs höher sind als die R-Werte; Rottgardt gibt hier Anfangs- und Endwerte, von denen die Anfangswerte in die Tabelle aufgenommen sind, während die Endwerte sich den G-Werten wesentlich nähern und zum Teil mit denselben übereinstimmen. Luft wurde neben den einfachen Gasen nur aufgenommen, um eine gewisse Ergänzung der recht spärlichen Beobachtungen in reinem Sauerstoff zu haben; Rottgardt gibt hier nur für Blei und Nickel Anfangs- und Endwerte, von denen die (höheren) Anfangswerte in der Tabelle stehen, während die Endwerte 203 und 226 sind. Die Werte von Skinner für Aluminium und Zink in Sauertoff sind ebenfalls nur zur Ergänzung angegeben und sicher etwas zu hoch wegen der abweichenden Lage der Sonde. Die Genauigkeit der beiden für Chlor angegebenen Werte nach Raisch mag dahingestellt bleiben; sie dürften aber sicher richtiger sein als früher von Matthies und Bode gefundene höhere Werte. Zu ihrer Beurteilung sei hinzugefügt, daß in Aluminium die Endwerte (Oberflächenschicht von *Al*-Chlorid) bedeutend größer sind, daß dagegen an Platin keine wesentliche Änderung mit längerer Benutzung einzutreten scheint. An Magnetit fand Raisch den Wert 310 in Chlor, deshalb bemerkenswert, weil dieses Material von Halogenen nicht angegriffen wird.

Bei Betrachtung der Tabelle erkennt man unschwer eine Reihe gesetzmäßiger Zusammenhänge, zugleich aber auch störende Ausnahmen von denselben. Eine eingehendere Diskussion schafft hier aber eine wesentliche Klärung und erlaubt die Verhältnisse von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Es ist dies möglich, wenn man die Faktoren einzeln berücksichtigt, welche von Einfluß auf die Größe des normalen Kathodenfalls zu sein scheinen und dann von Fall zu Fall das Zusammenwirken derselben in Rechnung zu ziehen sucht. Man kann vier solche voneinander trennen, die in folgender Übersicht zunächst schematisch zusammengestellt sind.



Ohne weiteres klar liegen die Dinge bezüglich 2. und 3.; denn sowohl die Elemente wie die Affinität der Gase zum Elektron sind in zwei wohlbekannten Reihenfolgen einzuordnen. Bezüglich der lichtelektrischen Aktivität sind immerhin eine Reihe brauchbarer Daten in der Literatur vorzufinden (ich beziehe mich im folgenden stets auf den Artikel von Hallwachs in Handb. d. Rad. III), die eine gewisse Reihenfolge aufzustellen erlauben. Am wenigsten geklärt sind die Verhältnisse bezüglich 4, wo nur in vereinzelten Fällen brauchbare Angaben zur Verfügung stehen [1]).

Man kann, ohne den Tatsachen Zwang anzutun, drei Gesetzmäßigkeiten aus den Zahlenwerten der Tabelle herausschälen, nämlich die folgenden.

A. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Größe des normalen Kathodenfalls und der lichtelektrischen Aktivität des Kathodenmaterials, derart, daß der Kathodenfall um so kleiner ist, je größer die lichtelektrische Aktivität ist.

Am deutlichsten und hier auch zuerst aufgefunden [2]), kommt dies zum Vorschein an den Alkalien in Edelgasen, ferner an den Erdalkalien in Edelgasen, deutlich, wenn auch nicht mehr so ausgeprägt an den genannten Metallen in Stickstoff und Wasserstoff. Durch niedrige Werte fallen ferner auf *Al*, *Zn* und *Mg*, deren große lichtelektrische Empfindlichkeit bekannt ist; in Wasserstoff zeigen sie zum Teil sogar kleinere Werte als die Alkalien. Die Gesetzmäßigkeit wird mehr und mehr verwischt, je weiter man in der lichtelektrischen Reihe fortschreitet, wohl einfach deshalb, weil hier die Unterschiede längst nicht mehr so groß sind wie gerade unter den ersten Gliedern, wo sich demgemäß die Wirkung anderer der vier genannten Faktoren vordrängen kann. Weitere Beweisgründe (außer den unter B noch zu nennenden) scheinen mir die folgenden Beobachtungen zu liefern. Vergleicht man die Kathodenfallwerte von *Fe*, *Cu*, *Ag* und *Au* in Luft, N_2 und *Ar*, so fällt auf, daß in Luft *Cu* den niedrigsten Wert hat, während es in N_2 und *Ar* in keiner Weise hervortritt; andererseits ist (Hallwachs S. 390) zwar *Cu* selbst lichtelektrisch vor *Fe*, *Au* und *Ag* nicht ausgezeichnet, wohl aber (S. 264) ist *CuO* diesen Metallen wesentlich überlegen. Die sinngemäße Kombination von 1 und 4 führt also hier zu einer Möglichkeit, die beobachteten Werte zu deuten. Noch besser kommt dies zum Vorschein bei einem Vergleich der folgenden Zahlen aus Tabelle I.

1) Anm. b. d. Korrektur. Hierher gehören auch die Arbeiten von Skinner (Phys. Rev. 9, 97, 314, 1917; 12, 136, 1918), von denen ich zufällig und leider zu spät Kenntnis erhielt.

2) Dember, Ann. d. Phys. 20, 379, 1906.

	Luft	*Ar*
Cu . . .	252	131
Cd . . .	260	119

wo sich in beiden Gasen die Reihenfolge gerade umkehrt und andererseits Cadmiumoxyd lichtelektrisch unempfindlich, Kupferoxyd wie oben bemerkt recht empfindlich ist. Ein anderes Beispiel ist vielleicht zu entnehmen aus einer Zusammenstellung von Gehrcke l. c., welche unter anderem die Kathodenfallwerte in NH_3, CO und CO_2 enthält:

	Pt	*Cu*	*Zn*
NH_3 . . .	370	380	330
CO . . .	490	484	478
CO_2 . . .	475	460	410

Auffallend sind hier die relativ kleinen Werte in NH_3, während andererseits nach Hallwachs S. 407, 419 gerade dieses Gas von besonders förderndem Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit ist. Die Beispiele ließen sich sicher noch vermehren und vor allem ließen sich hier Versuche angeben, welche die geäußerten Vermutungen stützen könnten; man brauchte dazu z. B. nur absichtlich die Kathoden mit Häuten aus den oben genannten Oxyden zu überziehen.

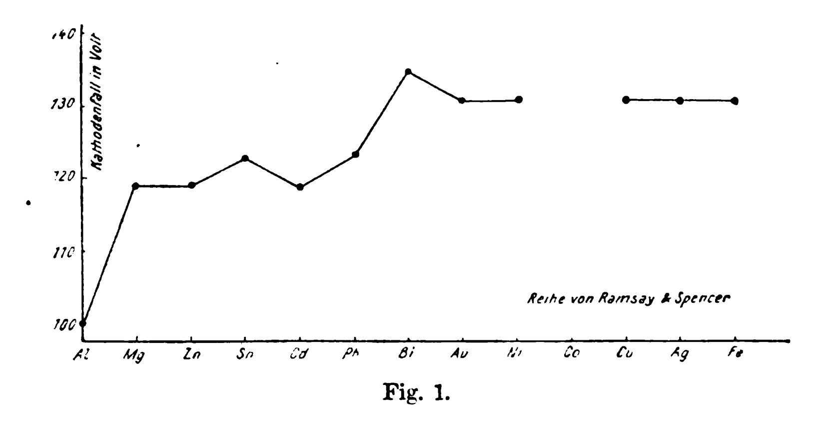


Fig. 1.

Eine graphische Darstellung läßt die Zusammenhänge am deutlichsten erkennen und macht auch zugleich auf einen wesentlichen Punkt aufmerksam. Ordnet man die Metalle nach ihrer lichtelektrischen Aktivität, wie dies in Fig. 1 nach der Reihe von Ramsay und Spencer und nach der von Herrmann geschehen ist und vergleicht damit den Kathodenfall in Argon, so erkennt man deutlich einen Zusammenhang

der genannten Art, zugleich aber auch, daß dieser nur in den großen Zügen besteht und daß — vorausgesetzt, daß die lichtelektrischen Werte zuverlässig sind — noch andere Dinge für den Kathodenfall mitbestimmend sind. Nun sind die benutzten Reihen aufgestellt nach

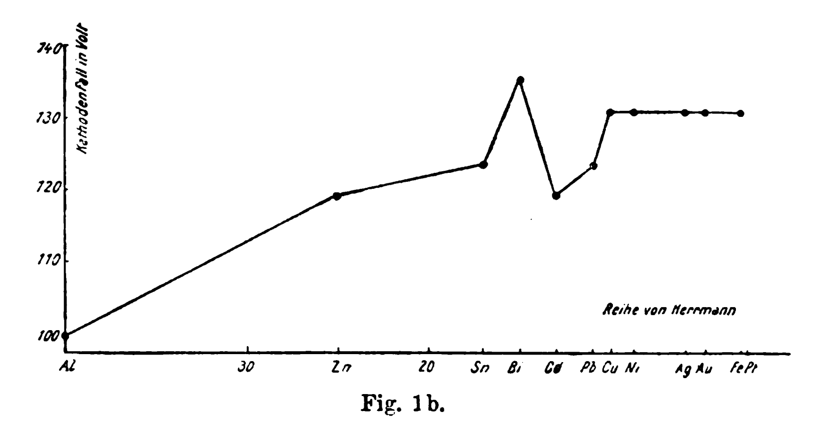


Fig. 1b.

Messungen, die nicht im hohen Vakuum aufgenommen wurden. Legt man derartige Reihen für sorgfältig gereinigte Oberflächen zugrunde (Ladenburg sowie Millikan und Winchester), so verschwindet, wie Fig. 2 zeigt, jeder gesetzmäßige Zusammenhang. Wieweit die in

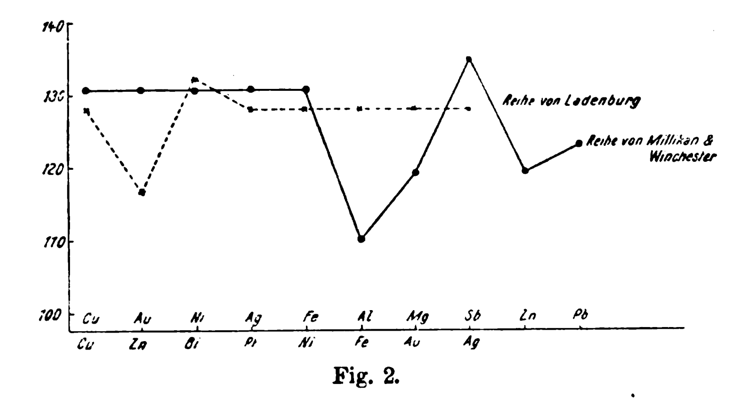


Fig. 2.

Fig. 2 benutzten Reihen eindeutig sind, ist schwer zu beurteilen; es scheint mir jedoch naheliegend anzunehmen, daß bei diesen Reihen die Verhältnisse sich weiter entfernen von den in der Glimmentladung herrschenden und daß insbesondere das Fehlen elektrolytisch wirkender Oberflächenschichten für den Mangel an Übereinstimmung zwischen

lichtelektrischer Aktivität und Kathodenfall verantwortlich zu machen ist. Nach der von Krüger[1]) vertretenen Theorie, die in plausibler Weise Lösungstension, Voltaeffekt und Lichtaktivität in Beziehung zueinander setzt, wird dies in seinem tieferen Zusammenhang vielleicht verständlich.

Der Vergleich des Kathodenfalles mit der lichtelektrischen Aktivität, der in großen Zügen einen unverkennbaren Parallelismus ergibt, ist natürlich insofern unbefriedigend, als die Vergleichsgröße selbst, die Aktivität, bisher wenig exakt definiert ist und auch abgesehen von der feineren Unterscheidung der wahren und der scheinbaren Aktivität, von der spektralen Zusammensetzung des benutzten Lichtes abhängt. Trotzdem wird man bereits schließen können, daß die Größe des normalen

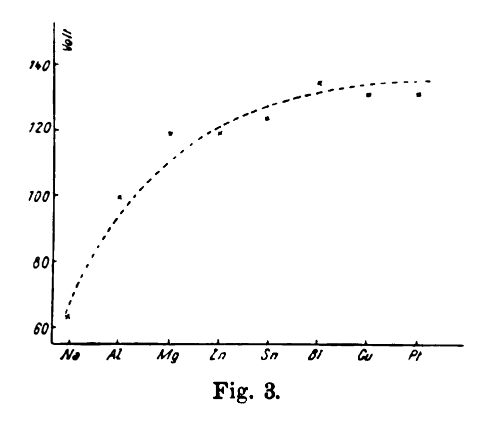


Fig. 3.

Falles jedenfalls zusammenhängt mit einer Eigenschaft des Kathodenmaterials, die dessen Fähigkeit, Elektronen zu verlieren, widerspiegelt und daß er mit Zunahme dieser Fähigkeit abnimmt. Ein anderes Maß für diese ist nun gegeben nicht in der Masse der cet. par. abgegebenen Elektronen, sondern in der zur Abspaltung notwendigen Mindestenergie. Wir werden darauf unten unter B noch zurückkommen, können aber auch im Gebiet der Lichtelektrizität ein solches Maß in der roten Grenzwellenlänge sehen. Trägt man, wie die Fig. 3 zeigt, in der Abszissenachse die Reihe der Grenzwellenlängen auf (Reihe von Herrmann und von Richardson und Compton), in der Ordinatenachse wiederum die Kathodenfälle in Argon, so erhält man ebenfalls einen

1) Krüger, Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 365, 1916 (dort auch eingehende Literaturnachweise über die lichtelektrische Aktivität). Vgl. dazu Wiedmann, l. c. S. 125.

unverkennbaren und sogar besonders augenfälligen Zusammenhang, der das Gesagte deutlich bestätigen dürfte.

B. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Stellung des Kathodenmetalls im periodischen System und dem normalen Kathodenfall.

Wie zuerst Rottgardt l. c. an einer großen Zahl von Metallen entdeckte und Bräuer l. c. dann ergänzend auch an den Erdalkalien nachwies, haben die Glieder jeweils einer Vertikalreihe denselben Kathodenfall oder gruppieren sich doch mit Abweichungen von nur wenigen Prozent um einen Mittelwert (der auch in Tabelle I aufgenommen ist). Ausgeprägt kommt dies zum Vorschein in *Ar*, bereits

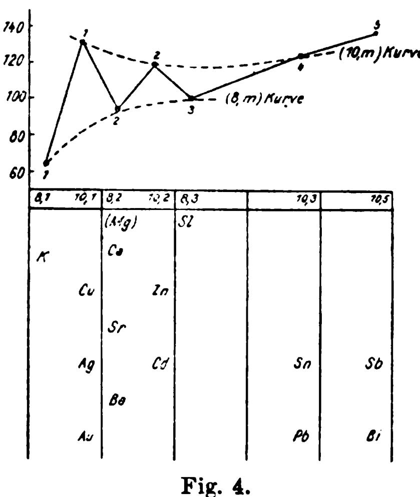


Fig. 4.

verwischt auch noch in N_2. Rottgardt hatte auch schon darauf hingewiesen, daß die Absolutwerte des Falles einen gewissen Zusammenhang mit der Wertigkeit zeigen und im allgemeinen mit steigender Wertigkeit abnehmen, konnte jedoch eine durchgehende Bestätigung dieser Regel nicht finden.

Trägt man, wie dies in der Fig. 4 geschehen ist, die Kathodenfälle (in Argon) über dem periodischen System auf, so erkennt man unmittelbar einen bereits recht weitgehenden Zusammenhang, der insbesondere für die von Ladenburg[1]) vorgeschlagene Anordnung mit Berücksichtigung der zweiten Schale bzw. der Zwischenschale hervortritt. Denn dann zerfallen die Vertikalreihen, für welche die Elek-

1) Ladenburg, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 262, 1920.

tronenbesetzung der äußeren Schale nach Kossel charakteristisch sind (an der Kurve durch die angeschriebenen Ziffern angegeben), in jeweils zwei Unterreihen vom Typus (8 m) und (10 m) und man erkennt, daß sich die (8 m)-Metalle und die (10 m)-Metalle jeweils einer besonderen Kurve einfügen, wie dies in der Figur angedeutet ist. Natürlich spiegelt sich in unserer Kurve auch wieder die oben betrachtete lichtelektrische Aktivität, die letzten Endes mit der Anordnung der Elektronen im Atom zusammenhängen muß und ein wenn auch verwischtes Maß für die Abtrennbarkeit der Elektronen bildet. Nur *Mg* fügt sich dem Schema der Fig. 4 nicht ein, da es im P. S. zur (8 m)-Gruppe, bezüglich des Kathodenfalles aber zu *Zn* und *Cd* gehört; es ist aber immerhin bemerkenswert, daß die genaueren Kathodenfallwerte nach Rottgardt sind

Mg (8,2) — 117,9 *Zn* (10,2) — 118,9 *Cd* (10,2) — 119,8,

daß also in der Tat das zur (8 m)-Gruppe gehörende Magnesium kleineren Kathodenfall hat als die zur (10 m)-Gruppe gehörenden *Zn* und *Cd*. In Helium und Stickstoff, wo außerdem noch Messungen vorliegen, scheint zudem die Sache in Ordnung zu sein:

Helium:	*Mg* 125	*Zn* 143	*Cd* —
Stickstoff:	*Mg* 188	*Zn* 216	*Cd* 213

Ein weiteres Beispiel läßt sich aus den Messungen in Neon entnehmen, wo gefunden wurde

Pt (8,2) — 152 *W* (4,2) — 115 *Mo* (4,2) — 125,

so daß also wiederum ein Zusammenhang in durchaus demselben Sinn besteht, wie er oben für die ersten Gruppen wahrscheinlich gemacht wurde, wenn man nun an Stelle der zweiten Schale die Zwischenschale berücksichtigt.

Die Vorstellungen von der Anordnung der Atome haben nun aber inzwischen eine Umwandlung erfahren durch die geniale Intuition Bohrs[1]), so daß man wünschen wird, den Zusammenhang des Kathodenfalls mit dessen periodischem System nachzuprüfen. Wesentlich neue Zusammenhänge aufzufinden, wird man kaum, wohl aber eine Deutung auf der einheitlichen Grundlage von Stabilitätsbetrachtungen erwarten können. Äußerlich zeigen sich die Zusammenhänge sofort bei Betrachtung des in der Bohrschen Fig. 5, S. 132 angegebenen Schemas

1) Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. Sammlung Vieweg, Heft 56. Dritter Aufsatz, dritter Abschnitt.

des periodischen Systems, wenn man die homologe Eigenschaften andeutenden Verbindungsstriche berücksichtigt und die Zahlen der Tabelle I dieses Berichtes damit vergleicht. Bei dem derzeit zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial und dem Stand der Überlegungen Bohrs muß es genügen, an einem Beispiel zu zeigen, wie sich Gesetzmäßigkeiten für den Kathodenfall angeben lassen. Wir wählen dazu die ersten Elemente der dritten und vierten Gruppe des periodischen Systems, also *Na*—*Mg* und *Ka*—*Ca*. In der Bohrschen Bezeichnung der Quantenbahnen der „äußersten" Elektronen gilt für diese:

$$\begin{array}{lll} Na\ 1\,(3_1) & \overset{N}{|}\xrightarrow{\quad n \quad} & K\ 1\,(4_1) \\ Mg\ 2\,(3_1) & \downarrow & Ca\ 2\,(4_1) \\ Al\ 3\,(3_1) & & \end{array}$$

wobei allgemein $N(n_k)$ bedeuten soll, daß N-Elektronen sich in Bahnen mit der Hauptquantenzahl n und der zweiten Quantenzahl k bewegen. Vergleichen wir damit, was sich aus den Messungen des Kathodenfalls entnehmen läßt, so finden wir für diesen (wie bisher stets in Volt angegeben)

Gas		*He*	*Ne*	*A*
	K	69	68	64
	Na	80	75	—
	Ca	86	86	93
	Mg	125	120	118
	Al	153	120—170	100(?)

Man könnte so, sei es nun aus dem Schema von Ladenburg oder aus dem von Bohr, bis weitgehend in die Einzelheiten hinein sogar Voraussagen über die Größe des Kathodenfalles machen; so z. B. ist zu vermuten, daß *Cr* und *Mo* kleineren Kathodenfall besitzen als *Te*.

Endlich kann man noch die Ionisierungspotentiale zum Vergleich heranziehen, nämlich [1])

K	*Na*	*Ca*	*Mg*	*Al*
4,1	5,13	6,01	7,75	—

die sich in derselben Reihenfolge wie die Zahlen der obigen Kathodenfalltabelle ordnen. Nebenbei bemerkt liegen brauchbare Messungen sonst nur noch vor für *Zn*—*Cd*—*Pb*, für welches jedoch die Sachlage noch unentschieden bleiben muß, wie die folgenden Zahlen zeigen:

1) Gerlach, Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, S. 24.

	Pb	*Cd*	*Zn*	
Ionisierungspotential . .	7,93	8,92	9,51	
Kathodenfall	123,5	119,8	118,9	in Argon
	210	213	216	in Stickstoff.

Neben den bisher betrachteten Eigenschaften der Kathode spielen nun aber auch die des Gases — soweit sie nicht bereits im Zusammenhang mit dem lichtelektrischen Verhalten erwähnt wurden — eine Rolle. Aus dem Beobachtungsmaterial kann man hier, soviel ich sehe, entnehmen, daß der folgende Satz gilt:

C. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem normalen Kathodenfall und dem Gas derart, daß mit zunehmender Elektronenaffinität der Kathodenfall steigt.

Die Tabelle I zeigt unmittelbar, daß in großen Zügen das Gesetz richtig ist; die reinsten Verhältnisse kann man hier an den Edelmetallen zu finden hoffen, wo es auch an der leider einzigen vollständigen Reihe des Platins sich gut bestätigt. Auch die durchwegs hohen Werte in Luft und Sauerstoff, die von denen in den übrigen Gasen sich scharf unterscheiden, sprechen für einen Zusammenhang in dem genannten Sinn; dagegen treten bei H_2 und N_2 (und insbesondere bei *Cl*, für das allerdings nur vereinzelte und unsichere Daten vorliegen) verschiedentlich Ausnahmen auf. Im einzelnen diese Ausnahmen zu deuten, ist bei der heutigen Kenntnis der Ausbildung von Oberflächenschichten in der Glimmentladung kaum möglich; daß aber prinzipiell die Hinzuziehung der Störung durch Oberflächenschichten eine Deutung ergeben kann, scheint mir durchaus wahrscheinlich zu sein.

Weitere Zusammenhänge aufzudecken liegt besonders nahe bezüglich der zerstäubenden Wirkung der verschiedenen Gase auf die Kathode, die allerdings bisher nur im Gebiet anomaler Kathodenfälle untersucht wurde, extrapolatorisch aber immerhin herangezogen werden könnte. Die Durchmusterung der ausgedehnten Literatur hat für einen solchen Zusammenhang jedoch keine Hinweise ergeben.

Eine Reihe weiterer Möglichkeiten zur Auffindung gesetzmäßiger Zusammenhänge zwischen Kathodenfall und anderen Effekten ist nun natürlich gegeben bezüglich aller solcher, die mit der lichtelektrischen Aktivität oder mit dem Atom der äußeren Elektronenschalen des Atoms ihrerseits wieder in Beziehung stehen. Darauf einzugehen hat keinen Zweck, da mir das Wesentliche der Zusammenhang mit der Fähigkeit Elektronen zu verlieren zu sein scheint und dieser am unmittelbarsten in den oben herangezogenen Vergleichen zum Ausdruck kommt. Nur

auf den besonders naheliegenden Vergleich mit der Sekundärstrahlung unter dem Einfluß von Kanalstrahlen sei noch hingewiesen. Leider beziehen sich hier alle in Betracht kommenden Messungen, insbesondere die sehr sorgfältigen von Bärwald, auf wesentlich höhere als dem normalen Kathodenfall entsprechende Geschwindigkeiten, bei denen die individuellen Verschiedenheiten der einzelnen Metalle bereits verwischt sind[1]).

3. Größe des Kathodenfallgebietes. Der Kathodenfall war definiert als die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Grenze des Dunkelraums gegen das negative Glimmlicht, so daß es von Wichtigkeit ist, den Abstand der beiden voneinander, d. h. also die Dunkelraumlänge l, genauer zu betrachten. Solange der Fall normal ist, ist die Dunkelraumlänge unabhängig von der Stromstärke jedoch abhängig vom Druck oder genauer gesagt von der Gasdichte; später nimmt die Dunkelraumlänge ab mit zunehmender Stromstärke.

Als Maß für die Dunkelraumlänge, das im folgenden stets benutzt werden soll, wählt man am natürlichsten die Zahl der mittleren freien Elektronenweglängen oder die $4 \cdot \sqrt{2} = 5{,}7$ mal größere Zahl der mittleren molekularen Weglängen, welche sie umfaßt. Dabei tritt jedoch eine Schwierigkeit insofern ein, als für die Abhängigkeit der Länge l vom Druck im Bereich des normalen Falles in manchen Gasen das Gesetz $pl = \text{const}$, in anderen dagegen ein Gesetz der Art $p \cdot l^m = \text{const}$ zu gelten scheint und demgemäß l gemessen in Weglängen vom Druck nicht durchwegs unabhängig ist. Dagegen scheint die nach Skinner definierte Länge des Kathodenfallgebietes gemessen in Weglängen unabhängig vom Druck zu sein, worin ein gewisser Vorteil liegt. Da es aber hier nur darauf ankommen soll zu zeigen, daß l stets wesentlich mehr als eine Elektronenweglänge umfaßt, kommt diese Schwierigkeit nicht in Betracht. Die folgende Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der bisher gemessenen Werte, die zum großen Teil bereits von Holm[2]) zu demselben Zweck wie hier besprochen wurden.

Die Zahlen sind berechnet unter der Annahme einer Temperatur von 0^0 C und müssen deshalb noch mit einem Korrektionsfaktor versehen werden, welcher die wahre Gastemperatur berücksichtigt. Aus der Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge erhält man für diesen Korrektionsfaktor

Temperatur	0^0	50^0	100^0	200^0
Faktor	1	0,85	0,73	0,58

1) Vgl. Stark, dieses Jahrb. 15, 329, 1918.
2) Holm, Phys. Zeitschr. 16, 4, 1915; hier auch die Literaturhinweise.

Soweit Messungen der Gastemperatur im Dunkelraum vorliegen, haben sich stets nur geringe Werte für dieselbe ergeben, die 50° kaum überschreiten und zudem sich auf die Verhältnisse des anomalen Kathodenfalls mit seiner wesentlich höheren Stromdichte und Wärmeproduktion beziehen. Man kann deshalb mit Sicherheit annehmen, daß die Zahlen der Tabelle ungefähr die richtigen Werte geben und also die Dunkelraumlänge stets mehrere (4—9) Elektronenweglängen und sogar recht viele (20—50) molekulare Weglängen umfaßt.

Tabelle II.

Gas	Elektronen-weglängen	Molek. Weglängen	Beobachter
He	9	52	Holm.
N_2	6	34	Hehl.
	5	29	Ebert und Ewers; Riecke.
H_2	6	34	Holm.
	7,6	43	Ebert und Ewers.
O_2	3,6	21	Ebert und Ewers.

Außer vom Druck hängt die Länge des Dunkelraumes noch ab vom Kathodenmaterial. Den tieferen Grund dieses Zusammenhanges werden wir erst im nächsten Abschnitt kennen lernen. Nach Hehl[1]) ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Dunkelraumlänge an *Al* kleiner als an *Pt*; nach Cheney und Neuswanger[2]), die wie Skinner das Kathodenfallgebiet definieren, ergibt sich ebenfalls eine Abhängigkeit von Kathodenmaterial, wie dies die folgenden Zahlen der Tabelle III zeigen:

Tabelle III.

	H_2	N_2	O_2
Al	15	12	10
Zn	18		11
Ni	20		
Pt	20		
Stahl	20		11

Leider sind damit die zur Verfügung stehenden Daten erschöpft, da sich die ausgedehnten Messungen von Aston[3]) auf Entladungen

1) Hehl, Diss. Erlangen 1901.
2) Cheney und Neuswanger, Phys. Rev. 7, 241, 253, 1916.
3) Aston, vgl. Handb. d. Rad. III.

beziehen, die bereits weit im Gebiet des anomalen Falles liegen. Sie könnten aber zur Ergänzung insofern herangezogen werden, als sie wegen der Zunahme der Dunkelraumlänge mit abnehmender Stromdichte einen unteren Grenzwert geben und den Zusammenhang mit dem Kathodenmaterial auch im Gebiet des anomalen Falles bestätigen.

4. **Die normale Stromdichte.** Solange der Kathodenfall normal ist, wächst nach den bisherigen Messungen mit zunehmender Stromstärke die Grundfläche der Entladung auf der Kathode, und zwar proportional der Stromstärke, d. h. die Stromdichte bleibt konstant. Man kann deshalb von einer normalen Stromdichte sprechen, die erst überschritten wird, wenn die Kathode ganz bedeckt ist und der Kathodenfall anomal wird.

Diese normale Stromdichte j ist abhängig vom Gas und Gasdruck sowie vom Kathodenmaterial, die Abhängigkeit vom Gasdruck ist zudem eine verschiedene für verschiedene Form der Kathode, so daß hier also recht komplizierte Verhältnisse vorliegen. Dagegen scheint der Absolutwert der normalen Stromdichte unter sonst gleichen Verhältnissen unabhängig zu sein von der Form der Kathode, wie dies aus Angaben von Hehl l. c. für Drahtkathoden von verschiedenem Durchmesser zu entnehmen ist und auch aus einem Vergleich der von Hehl z. B. an Drähten von 1 mm Radius und von Skinner l. c. an ebenen Kathoden erhaltenen Werten gefolgert werden kann. Was zunächst die Abhängigkeit des j vom Druck p anlangt, so ist nach den grundlegenden Messungen von Hehl an zylindrischen Kathoden in Stickstoff j prop. p; in Wasserstoff fand Hehl, allerdings mit nicht derselben Sicherheit, dagegen Proportionalität mit p^2. Die neueren Messungen von Skinner und dessen Schülern an Plattenelektroden ergaben in H_2, N_2 und O_2 j prop. p^2; da Messungen für zylindrische Elektroden von denselben Autoren nicht durchgeführt sind, muß die Frage offenbleiben, ob hier in H_2 in der Tat j prop. p^2 oder wie in N_2 j prop. p ist, d. h. ob für die Druckabhängigkeit der normalen Stromdichte nur die Form der Kathode oder auch die Natur des Gases eine Rolle spielt. Aus später zu erwähnenden Gründen[1]) möchte ich annehmen, daß bei den Hehlschen Messungen in H_2 eine Ungenauigkeit vorliegt, und daß allgemein für zylindrische Kathoden j prop. p, für ebene Kathoden j prop. p^2 anzusetzen ist. Für Kugeln lasse ich die entsprechenden Messungen eben durchführen.

Über die Größe der normalen Stromdichte liegen bisher nur Mes-

1) Vgl. Holm, Phys. Zeitschr. **16**, 9, 1915.

sungen von Hehl und Skinner vor. Die folgende Tabelle IV gibt die Werte von j in 10^{-8} Amp./cm² für $p = 3$ mm Hg nach den Messungen von Skinner an Scheibenelektroden, die sehr sorgfältig durchgeführt sind; für andere Drucke ist aus den angegebenen Zahlen die Stromdichte nach dem quadratischen Gesetz zu berechnen. Die Messungen von Hehl, die zum Teil von den angegebenen abweichen, scheinen mir weniger zuverlässig zu sein.

Tabelle IV.

	H_2	N_2	O_2
Pt	0,46	1,12	
Ni	0,53		
Stahl	0,54		2,86
Zn	0,56		2,68
Al	0,65		3,8

Wenn das bisher vorliegende Material nun auch naturgemäß Schlüsse allgemeiner Art nur im beschränkten Maße zuläßt, so fallen doch einige wie es scheint durchgehende Gesetzmäßigkeiten auf. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Kathodenfallwert, Stromdichte und Dunkelraumlänge jeweils in demselben Gas; je kleiner der Kathodenfall ist, desto größer ist die Stromdichte und desto kürzer der Dunkelraum, eine Beziehung, die auch noch in das Gebiet des anomalen Falles hinein gilt und eine teilweise Bestätigung auch noch in den Angaben der nächsten Nummer finden wird. Bemerkenswert ist ferner, daß in O_2 im Vergleich zu H_2 die Kathodenfälle und die Stromdichten groß, die Dunkelraumlängen klein sind.

5. Künstliche Erniedrigung des normalen Falles. Von grundsätzlicher Bedeutung ist folgender Komplex von Beobachtungen, die deshalb eine ausführlichere Besprechung verdienen. In der regulären Glimmentladung kann der normale Kathodenfall nicht unterschritten werden; verändert man den Druck, so bleibt der Fall konstant, verändert man die Stromstärke, so bleibt unter Konstantbleiben der Stromdichte, ebenfalls der Kathodenfall konstant; erst wenn entweder in der einen Richtung die Kathode ganz bedeckt ist oder in der anderen Richtung die Entladung aus den bekannten elektrodynamischen Stabilitätsgründen erlischt, treten Änderungen ein. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß es durch gewisse äußere Einwirkungen gelingt, die reguläre Glimmentladung so zu stören, daß der Kathodenfall den normalen Wert unter-

schreitet, ja sogar bis zum Wert Null herabsinkt. Bereits Holm hat (l. c.) nachdrücklich hierauf hingewiesen und das Gemeinsame aller dieser Einwirkungen dahin gefaßt, daß sie der Kathode künstlich die Fähigkeit erteilen, mehr Elektronen als sonst zu liefern, d. h. also, daß sie die normale Stromdichte künstlich erhöhen. Bemerkt sei dazu gleich, daß mit der Erniedrigung des normalen Falles eine Verkürzung des Dunkelraumes verbunden ist und dieser, wenn der Kathodenfall den Wert Null erreicht hat, vollständig verschwunden ist.

Als Einwirkungen der genannten Art kommen nach dem Gesagten in Betracht lichtelektrische Elektronenauslösung, thermische Elektronenemission und Sekundärstrahlung infolge Beschießung mit korpuskularen Strahlen. Die beiden ersteren sind beschränkt auf die Kathode selbst. Bekannt ist die Wirksamkeit von Glühkathoden und Wehneltkathoden, wozu nebenbei bemerkt sei, daß der Effekt durchaus gebunden ist an genügend starke thermoionische Elektronenemission seitens der Kathodenoberfläche. Bei vielen Metallen genügt selbst lebhaftes Kochen und Verdampfen der schmelzflüssigen Kathode nicht, um den Kathodenfall zu erniedrigen [1]). Das Zustandekommen der typischen Bogenentladung werden wir uns in diesen Fällen wohl so vorzustellen haben, daß lokal der Kathode mehr Energie zugeführt wird, als durch Wärmeleitung, Strahlung und Verdampfungswärme abfließen kann, so daß wir es nicht mit einem thermisch stationären Zustand zu tun haben; der hellglühende auf der Kathode auftretende Brennfleck, der die Austrittsstelle des Bogens bildet, findet in dieser Weise seine Erklärung. Die Wirkung lichtelektrischer Bestrahlung wurde entdeckt von Gehlhoff und Dember [2]) an den durch lichtelektrische Aktivität ausgezeichneten Alkalien. (Daran schließt sich eine Deutung der kleinen Kathodenfälle an den Alkalien als eine lichtelektrische Selbsterregung, die bei den früher genannten Zusammenhängen jedenfalls mitspielen kann.) Zur Erläuterung diene die folgende, von Gehlhoff mitgeteilte Versuchsreihe an Kalium in Argon (Druck 5 mm *Hg*)

	Kathodenfall	Stromstärke
Ohne Bestrahlung	64 Volt	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Amp.
Bestrahlung durch Glas	47	
Bestrahlung durch Quarz	38,5	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$

1) Seeliger und Thaer, Ann. d. Phys. V, 65, 423, 1921. Vgl. dazu auch die Untersuchungen von Stark, Phys. Zeitschr. 5, 750, 1904 und von G. Schulze, Zeitschr. f. Phys. 11, 74, 1922 am Quecksilberbogen.

2) Gehlhoff und Dember, Verh. d. D. Phys. Ges. 4, 264, 1906; Gehlhoff, ebend. 12, 411, 1910.

Die Bestrahlung der Entladung durch Kathoden und Kanalstrahlen, entdeckt von Wiedemann und Schmidt[1]), wurde später von letzterem[2]) weiter untersucht und hat neuerdings durch Jachan[3]) eine eingehende Bearbeitung gefunden; zu erwähnen ist hier ferner eine mit den genannten verwandte Untersuchung von Reiger[4]), der durch Bespülen der Kathode mit einer zweiten Glimmentladung dieselben Wirkungen erzielen konnte. Zu bemerken ist dazu, daß eine Erniedrigung des normalen Falles nicht gebunden ist an die Beschießung der Kathode selbst mit Kathodenstrahlen, sondern daß denselben Effekt eine Beschießung des Dunkelraumes hat, worauf später noch einzugehen sein wird. Aus der ausführlichen Untersuchung von Jachan ist neben vielen quantitativ brauchbaren Einzelheiten vor allem als Resultat von grundsätzlicher Bedeutung zu entnehmen, daß der Kathodenfall den Wert Null erreicht, wenn der auf die Kathode oder in den Dunkelraum fallende Elektronenstrom gerade die Stärke des ursprünglichen Entladungsstromes erreicht.

6. Das elektrische Feld im Kathodenfallgebiet. Über den Verlauf des elektrischen Feldes im Dunkelraum ist bei normalem Kathodenfall nur sehr wenig mit Sicherheit bekannt; man ist hier angewiesen auf eine extrapolatorische Verallgemeinerung von Beobachtungen bei anomalem Fall, die allerdings bei der Stetigkeit aller sonstigen Verhältnisse unbedenklich ist. Aber leider sind auch diese wohl alle nur mit großer Vorsicht aufzunehmen, soweit sie von der üblichen Sonden- oder der Thomsonschen Querstrahlmethode Gebrauch machen. Die Fehlerquellen der Sondenmessung sind verschiedentlich diskutiert worden, ebenso wie die der Querstrahlmethode, worauf hier nicht eingegangen werden soll. Jedenfalls führt die Kritik dazu, daß man allen quantitativen Angaben über den Verlauf der Feldstärke im Dunkelraum nur sehr wenig Vertrauen schenken kann. Sehr viel zuverlässiger ist die von Brose[5]) benutzte Methode der Feldmessung durch den Starkeffekt, die aber leider bisher auf die starken Felder des anomalen Falles beschränkt ist. Demgemäß ist mit Sicherheit nur bekannt, daß die Feldstärke in der Achse der Entladung mit zunehmender Entfernung von der Kathode stetig abnimmt; es folgt daraus eine positive freie Raumdichte im Dunkelraum, die bekanntlich zu der Auffassung des-

1) Wiedemann und Schmidt, Ann. d. Phys. 62, 468, 1897.
2) Schmidt, ebend. 12, 411, 1910.
3) Jachan, Diss. Berlin 1916.
4) Reiger, Verh. d. Phys. Ges. 13, 283, 1911.
5) Brose, Ann. d. Phys. 58, 731, 1919.

selben als eines „Verarmungsbereiches" an Elektronen geführt hat. Ob das von Brose festgestellte Maximum der Feldstärke dicht vor der Kathode auch bei normalem Fall noch vorhanden ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben; eine wichtige Konsequenz wäre die einer an der Kathode liegenden Schicht freier negativer Raumladung, an welche erst das Dunkelgebiet mit positiver sich anschließen würde. Auch die Existenz des von Westphal[1]) aufgefundenen Kathodensprunges (bei normalem Fall bis zu 20 Proz. desselben betragend) wenigstens als einer stets vorhandenen Erscheinung, ist zweifelhaft. Kossel[2]) hat diese Frage neuerdings eingehend diskutiert und ist gestützt auf gewichtige Gründe zu dem Ergebnis gekommen, daß der Kathodensprung zwar in speziellen Fällen ohne Zweifel existiert, daß er aber an kalten Kathoden der regulären Glimmentladung als integrierender Bestandteil der kathodischen Erscheinungen nicht vorhanden zu sein braucht und bei einem Teil der vorliegenden Messungen wahrscheinlich Fehlern der Sondenmethode seine Existenz verdankt.

7. Schattenversuche. Bringt man vor der Kathode einen festen Körper in die Entladung, so breiten sich in dessen Umgebung dunklere Gebiete (Schatten) aus, deren genaueres Studium zu wichtigen Einsichten in den Mechanismus der kathodischen Entladungsteile führt. Am klarsten wird die Sachlage, wenn man zugleich der Entladung ein transversales homogenes Magnetfeld superponiert, wie dies Meyer[3]) durchgeführt hat. Obgleich sich die Beobachtungen auf anomalen Fall beziehen, erlauben sie doch gewisse wichtige Rückschlüsse allgemeiner Natur, die auch für den normalen Fall noch gelten werden; nur die quantitativen Ergebnisse der Messungen, deren Verwertung wesentlich auf Annahmen über die Feldverteilung im Dunkelraum beruht, sind nicht ohne weiteres übertragbar. Im Magnetfeld erscheinen drei Schatten (Fig. 5): Schatten I, der zwischen Hindernis und Kathode und zwar senkrecht von diesem auf jene verläuft; Schatten II, der gekrümmt vom Fußpunkt des Schattens I auf der Kathode ausgeht; Schatten III, der ebenfalls gekrümmt vom Hindernis ausgeht, und zwar von der Kathode fortführend. Die Existenz des Schattens I zeigt nun vor allem die Berechtigung der Annahme einer jenseits des Hinder-

1) Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 275, 1910; **14**, 223, 1912; vgl. auch Eisenmann, ebend. **14**, 297, 1912, sowie die Arbeiten von Skinner l. c.

2) Kossel, dieses Jahrb. **18**, 326, 1921.

3) Meyer und Schüler, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918 (dort weitere Literatur).

nisses liegenden und zwar recht scharf lokalisierten Kanalstrahlenquelle; denn er kann nur entstehen, wenn die große Mehrzahl der auf die Kathode zufließenden Kanalstrahlen nicht im Dunkelraum (zwischen Hindernis und Kathode) durch die von den unbeschatteten Teilen der Kathode in gekrümmten Bahnen fortfliegenden Elektronen erzeugt wird. (Daß ein Bruchteil der Kanalstrahlen, welche auf die Kathode treffen, allerdings auch im Dunkelraum entsteht, zeigt die Unschärfe des Schattens II, wie dies auch Meyer hervorgehoben hat.) Die Existenz von Schatten II zeigt ebenso, daß die große Mehrzahl der von der Kathode forteilenden Elektronen tatsächlich von der Oberfläche derselben ausgeht (wofür die quantitativen Messungen Meyers einen weiteren Beweis geben); würden im Dunkelraum mit der Anzahl dieser „primären" Elektronen vergleichbare Mengen „sekundärer" entstehen, so würde der Schatten II nur ganz diffus erscheinen können. Als für uns wesentliches Resultat ergibt sich also, daß es zwei ausgezeichnete Ladungs-

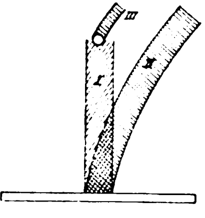


Fig. 5.

quellen gibt, die eine an oder in der Kathodenoberfläche, die andere am Ende des Dunkelraumes und daß im Dunkelraum selbst nur verhältnismäßig wenig Ionen und Elektronen erzeugt werden. Es ist diese Folgerung an sich zwar nicht neu und bereits von Stark, Holm u. a. gezogen worden, findet aber durch die Schattenversuche nun eine unmittelbare Bestätigung.

8. Der Astonsche Dunkelraum. Aston[1]) hat gefunden, daß unter geeigneten Bedingungen unmittelbar an der Kathode ein enger erster Dunkelraum liegt, der sich von dem eigentlichen Kathodendunkelraum durch sehr viel geringere Lichtemission abhebt; weiterhin hat dann Kossel[2]) sich mit diesem Dunkelraum beschäftigt. Aston konnte ihn beobachten in H_2 und He, Versuche, ihn in Luft, O_2, N_2, Ar und CO_2 aufzufinden, hatten keinen Erfolg. Verfeinerte Beobach-

1) Aston, Proc. Roy. Soc. **80**, 45, 1907; **84**, 531, 1911.

2) Kossel, l. c.

tungen ergaben ferner an der Grenze dieses Dunkelraumes eine Art Schichtung des Leuchtens in ungefähr äquidistanten Abständen gleich der Dicke desselben (im ganzen vier hellere Zonen); quantitativ hat sich ergeben, daß die Dicke des Dunkelraums unabhängig vom Druck ist und mit abnehmender Stromdichte wächst. Kossel hat in *He* an einer *K*-Kathode besonders günstige Bedingungen für die Entwicklung des Astonschen Dunkelraumes gefunden und konnte die Beobachtungen verfeinern durch die eines rötlichen Saumes zwischen dem ersten Dunkelraum und dem eigentlichen (hier grünen) Kathodendunkelraum. Alle die genannten Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit einer von Aston vorgeschlagenen Deutung dieses ersten Dunkelraumes (im wesentlichen: Die aus der Kathode austretenden Elektronen müssen die Anregungsspannung der am leichtesten anregbaren Linie des Gasspektrums durchlaufen haben, ehe überhaupt Licht emitiert werden kann), von der hier die Einzelheiten nicht von Interesse sind; nur zwei Folgerungen sind für uns von Bedeutung. Der erste Dunkelraum ist nur möglich, wenn kein Kathodensprung vorhanden ist, der größer wäre als die Anregungsspannung der ersten Linie. Da der Feldverlauf dicht an der Kathode nicht bekannt ist, kann man aus dieser Anregungsspannung und der beobachteten Dicke des ersten Dunkelraumes genauere Werte für eine obere Grenze des Kathodensprunges nicht ableiten; Aston berechnet umgekehrt unter der Annahme linearen Feldverlaufs ohne Kathodensprung die Anregungsspannung und findet zu hohe Werte, die aber vielleicht ihre Erklärung finden können durch Berücksichtigung der von Brose l. c. beobachteten Abnahme der Feldstärke dicht vor der Kathode. Die Existenz des ersten Dunkelraumes zeigt ferner, daß vor der Kathode die Leuchtanregung durch Kanalstrahlen jedenfalls schwach ist gegenüber der durch Elektronen, eine Feststellung, welche für die Optik der kathodischen Lichterscheinungen wichtig ist; denn man wird daran anschließend in erster Näherung die lichterregende Wirkung der positiven Ionen vernachlässigen können. Weitere Beweise für diese Auffassung hat Kossel l. c. erbracht, dem es gelungen ist, das Leuchten durch Elektronen von dem durch positive Ionen zu trennen; die Anordnung dabei war ähnlich einer von Holm[1]) zur Erzeugung künstlicher Dunkelräume benutzten mit netzförmiger Hauptkathode und variierbaren Feldern hinter dieser.

9. Die Feinstruktur des Glimmsaumes. Die auffallende Schärfe des Glimmsaumes (Grenze zwischen Dunkelraum und negativem

1) Holm und Th. Krüger, 20, 1, 1919.

Glimmlicht) hat naturgemäß schon früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sie in vielen Fällen durchaus den Eindruck einer diskontinuierlichen Helligkeitsänderung macht. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß die diskontinuierlich-scharfe Grenze eine lediglich physiologische Erscheinung ist und die genauere Untersuchung des Intensitätsanstieges vom Dunkelraum in das Glimmlicht auch bei subjektiv diskontinuierlichem Glimmsaum einen objektiv stetigen Intentitätsanstieg ergibt. Es mag dies damit zusammenhängen, daß das Auge eine Diskontinuität in der Helligkeit dort sieht, wo der zweite Differentialquotient der Helligkeit einen gewissen Betrag überschreitet[1]). Photometrische Messungen der totalen Lichtemission im Glimmsaum liegen noch nicht vor und haben wohl auch wenig Zweck; bemerkenswert ist nur, daß in reinsten Edelgasen überhaupt kein definierter Glimmsaum mehr vorhanden zu sein scheint[2]), was zusammen mit der besonders ausgeprägten Schärfe im Sauerstoff vermuten läßt, daß die Elektronenaffinität des Gases, d. h. hier dessen Fähigkeit, negative Ionen zu bilden, bei der Entstehung des Glimmsaumes eine Rolle spielt.

Die spektroskopische Untersuchung[3]) führt nun wesentlich weiter und hat auch bereits wichtige Ergebnisse gezeitigt. Wie sich nämlich gezeigt hat, kann man von einem einheitlichen Glimmsaum überhaupt nicht sprechen, sondern es besitzt gewissermaßen jede einzelne Linie der von der Entladung emitierten Spektren ihren eigenen Glimmsaum, insofern, als jede Linie in andere Entfernung von der Kathode zu der Intensität des negativen Glimmlichts aus dem Dunkelraum ansteigt. (Spezielle besonders ausgeprägte Formen dieser Tatsache sind vermutlich die mehrfach beobachteten sog. doppelten Glimmlichter[4])). Aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial konnte für dieses Ansteigen die folgende Regel abgeleitet und bisher bis in alle Einzelheiten bestätigt werden: Eine Linie erreicht ihr Maximum in umso kleinerer Entfernung von der Kathode, je höher ihre optimale Anregungsgeschwindigkeit für Elektronenstoß ist, d. h. bei desto höherer Geschwindigkeit das Maximum ihrer Anregungsfunktion liegt. Damit ist eine Möglichkeit gegeben,

1) H. v. Seeliger, Astr. Nachr. Nr. 4704 (1914); R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 591, 1919.

2) Holm, Phys. Zeitschr. **16**, 4, 1915.

3) Seeliger und Pommerrenig, Ann. d. Phys. **59**, 689, 1919; Seeliger und Thaer, ebend. **65**, 423, 1921; Seeliger und Mierdel, Zeitschr. f. Phys. **5**, 182, 1921; Seeliger, ebend. **4**, 405, 1920; **11**, 197, 1922; Phys. Zeitschr. **22**, 610, 1921; Ann. d. Phys. **67**, 352, 1922.

4) Vgl. Gehrcke, Handb. d. Rad. III.

Aussagen über die Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten in der Glimmsaumzone zu machen. Neben dieser „Glimmsaumregel" hat sich weiterhin ergeben, daß die Intensität der einzelnen Frequenzen nicht einfach aus dem Dunkelraum zu einer größeren Intensität im Glimmlicht aufsteigt, sondern daß im Glimmsaum ein mehr oder minder ausgeprägtes Maximum der Intensität liegt. Es liegt also an der Stelle des physiologischen Glimmsaums (Glimmsaum der totalen Lichtemission) ein Lichtwulst, der durch die Superposition aller dieser Maxima entsteht.

Über diese Befunde hinausgehend ist nun leider sehr wenig bekannt. Man kann zwar aus den genannten Untersuchungen die Lage der einzelnen Maxima quantitativ entnehmen, man weiß aber vorerst noch nicht, wie die Intensitätskurven vom Druck und vom Kathodenfall abhängen und kann auch über die Intensität selbst nur ungefähre Angaben machen, da alles sich nicht auf wahre Intensitäten, sondern auf Schwärzungen der photographischen Platte bezieht; zudem sind fast alle Aufnahmen im Gebiet des anomalen Kathodenfalles gemacht und können deshalb zwar qualitativ, nicht aber quantitativ auf die Verhältnisse beim normalen Fall übertragen werden. Angenähert läßt sich der Intensitätsverlauf jedoch aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial bestimmen, da bei der Aufnahme der Spektogramme stets darauf geachtet wurde, daß die Schwärzungen normal waren, d. h. daß das Schwarzschildsche Gesetz zwischen Schwärzung S und Intensität i gilt, nach welchem $e^{\frac{S_2 - S_1}{m}} = \frac{i_2}{i_1}$ ist. So z. B. kann man unschwer abschätzen, daß selbst die steilsten beobachteten Anstiege noch recht weit von wirklichen Diskontinuitäten entfernt sind. Die Beobachtungen ergeben Schwärzungsdifferenzen von höchstens der Größe 1, und zwar auf etwa 1 bis 2 mittlere Elektronenweglängen, woraus selbst für einen Intensitätsexponenten $m = 1$ nur ein Anwachsen der Intensität etwa auf den dreifachen Wert längs der genannten Strecke folgen würde.

Damit dürfte die Besprechung der grundsätzlich wichtigen mit dem normalen Kathodenfall in Verbindung stehenden Beobachtungsdaten erledigt sein. Der folgende 2. Teil enthält zur Ergänzung eine kurze Besprechung der bisher vorgeschlagenen Theorien, auf die ich erst später a. a. O. ausführlicher eingehen möchte.

II. Die Theorie.

Eine befriedigende Theorie der vor der Kathode einer Glimmentladung sich abspielenden Vorgänge existiert leider noch nicht; bei der

Kompliziertheit der Verhältnisse und unserer Unkenntnis der Bewegung von Ionen in Gasen gerade bezüglich der Punkte, die hier hereinspielen, ist dies auch durchaus verständlich und es ist sogar die Frage, ob eine vollkommen theoretische Erfassung der kathodischen Vorgänge prinzipielles Interesse bieten könnte. Dagegen wäre es sehr wünschenswert, für zwei Teilprobleme wenigstens eine physikalisch befriedigende Deutung zu besitzen, nämlich für das Wesen des normalen Kathodenfalls und für das Zustandekommen des Glimmsaumes, da diese beiden auch atomtheoretisch hohes Interesse beanspruchen können.

1. Theorie von Stark[1]). Von dem Wesen des normalen Kathodenfalls hat sich bereits vor längerer Zeit Stark, einen Gedanken Thomsons ausbauend, ein Bild zu machen versucht, das seiner Einfachheit und Eleganz wegen überaus bestechend wirkt und bis in die letzte Zeit ziemlich allgemein Annahme gefunden hat. Es ist sehr bedauerlich, daß dieses Bild bei näherer Betrachtung nicht nur in den Einzelheiten sondern auch in seinen Grundlagen sich als unhaltbar erweist. Das Wesentliche desselben ist zu sehen in dem Vorgang, den Stark als „doppelte Grenzionisierung“ bezeichnet und auf die Kathode angewendet kurz dahin zu fassen ist, daß vor der Kathode zwei sich gegenseitig bedingende Ionisationspartien liegen: die erste Kathodenschicht und das negative Glimmlicht. In ersterer ionisieren die positiven Ionen, in letzterem die Elektronen; der normale Kathodenfall ist die Ionisierungsspannung der positiven Ionen an dem Gas, beeinflußt durch eine katalytische Wirkung des Kathodenmaterials, die Dunkelraumlänge ist nahezu gleich der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen. Der Kathodenfall wird also als Grenzwert der Ionengeschwindigkeit in sehr einfacher Weise zu einer Materialkonstante des Gases und des Kathodenmaterials gestempelt, wobei es zum Verständnis der Sachlage gleichgültig ist, ob die eine Ionisierungspartie, wie von Stark angenommen, im Gas dicht an der Kathode liegt oder ob man annimmt, daß die Elektronen direkt aus der Kathodenoberfläche frei gemacht werden.

Gegen die Theorie Starks läßt sich nun zunächst einwenden, daß die Dunkelraumlänge durchaus nicht, auch nicht angenähert, gleich der mittleren freien Weglänge der Ionen ist, sondern sehr viele mittlere Weglängen umfaßt, und daß die mittlere freie Weglänge an sich überhaupt keine in physikalischer Hinsicht irgendwie ausgezeichnete Größe ist und etwa, wie dies Stark anzunehmen scheint,

1) Stark, Die Elektrizität in Gasen. J. A. Barth 1907, S. 67, 131, 170; Winkelmann, Handb. Bd. IV, S. 471, 516; dieses Jahrb. 15, 329, 1918.

eine Häufungsstelle der Zusammenstoßzahl bedingt. Tatsächlich gibt es zwar zwei ausgezeichnete Ionisationspartien, die Kathodenoberfläche und den Glimmsaum, wie aus einer Reihe von Beobachtungen zu schließen ist, sie können aber nicht im Sinne Starks, sondern nur durch sehr viel kompliziertere kinetische Betrachtungen erklärt werden. Der Kern der Starkschen Theorie, nämlich die Deutung des normalen Kathodenfalles als Schwellenwert im Sinne einer Ionisierungsspannung würde hierdurch zwar noch nicht berührt werden, wenn auch die Existenz des Dunkelraumes und des Glimmsaumes unerklärt bliebe. Die oben erwähnten Versuche, die eine kontinuierliche Verkleinerung des Kathodenfalles bis herab zum Werte Null als möglich nachweisen, sind nun aber mit dieser Auffassung des Kathodenfalles als „einer rein energetischen Bedingung für den Eintritt der Ionisation an der Kathodenoberfläche durch den Stoß positiver Ionen“ nicht vereinbar. Denn sobald durch künstliche Mittel bewirkt ist, daß der Kathodenfall den normalen Wert unterschreitet, müßten alle Ionen als Ionisatoren ausscheiden, man hätte es dann zu tun mit einer gemischt selbständigen Entladung in der Nomenklatur Starks und von einer kontinuierlichen Änderung der Entladungsparameter könnte keine Rede sein. Stark führt als Stütze seiner Theorie die Unbeeinflußbarkeit des normalen Feldes durch ein transversales Magnetfeld an; wie Holm (s. unten) gezeigt hat, spricht diese Tatsache in Verbindung mit dem Befund, daß der Dunkelraum viele freie Ionenweglängen umfaßt, aber gerade gegen die Theorie Starks.

2. Theorie von Holm[1]. Es ist das Verdienst Holms, wohl zuerst auf die oben besprochenen Schwierigkeiten der Starkschen Theorie hingewiesen und eine Deutung des normalen Kathodenfalles versucht zu haben, die physikalisch trotz mancher Mängel — so z. B. ist seine Ansicht[2] über das Zustandekommen der scharfen Grenze zwischen Dunkelraum und negativem Glimmlicht, des Glimmsaums, nicht aufrecht zu erhalten[3] — das Richtige treffen dürfte. Holm hat seine Ansichten selbst so klar auseinandergesetzt, daß eine Wiederholung des Gesagten mit anderen Worten keinen Zweck hätte. Als das Wesentliche sei deshalb nur angegeben, daß der Kathodenfall nicht als Schwellenwert der Ionisation betrachtet wird, sondern daß seine

1) Holm, Phys. Zeitschr. **16**, 20, 1915; ebend. **19**, 548, 1918.

2) Holm, Phys. Zeitschr. **19**, 555, 1918; Holm und Krüger, ebend. **20**, 1, 1919.

3) Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919; Seeliger und Pommerenig, ebend. **59**, 589, 1919.

Deutung sich ergibt aus Gründen der automatischen Stabilisierung der selbständigen Entladung: es muß an der Kathode eine genügende Menge von Elektronen freigemacht und der Entladung zur Verfügung gestellt werden, um deren Erlöschen zu verhindern. Man erkennt unschwer, daß sich auf diesem Weg eine qualitative Erklärung aller Beobachtungen ergibt, so z. B. der Verkürzung der Dunkelraumlänge mit zunehmendem Druck und Strom, der Unterschreitungsmöglichkeit des normalen Falles, der Abnahme des Falles mit zunehmender Ergiebigkeit der in der Kathodenoberfläche sitzenden Elektronenquelle (Zusammenhang des Kathodenfalles mit der lichtelektrischen Aktivität und dem periodischen System, künstliche Erniedrigung des Falles), des Zusammenhanges zwischen Kathodenfall und Elektronenaffinität des Gases usw. Zugleich aber erkennt man die Schwierigkeiten für eine quantitative Theorie auf kinetischer Grundlage nun darin, daß zum großen Teil noch die experimentellen Daten über die elementaren hier zusammenwirkenden Vorgänge fehlen. Die Energetik der Bewegung von Elektronen durch ein Gas ist trotz eines reichen, namentlich von Lenard beigebrachten Materials — es handelt sich um Geschwindigkeitsbereiche, in denen die Quantentheorie bisher noch keine Aufschlüsse geliefert hat — noch nicht genügend, die Kinetik der positiven Ionen noch fast gänzlich unbekannt.

Der Vollständigkeit halber sei anschließend noch hingewiesen auf einige Arbeiten von Townsend[1]), in denen auf denselben Gedanken wie die Theorie Holms fußend ein Anschluß der Theorie des Kathodenfalls an die Theorie der Funkenentladung versucht wird. Auch diese Theorie ist aus den eben genannten Gründen eine wesentlich qualitative. Die bekannte Übereinstimmung zwischen dem Kathodenfall und dem Minimumpotential der Funkenentladung scheint für die Theorie zu sprechen, soweit es sich um die Mitwirkung des Gases handelt, wogegen die Unabhängigkeit (nach neueren Versuchen von E. Meyer die nur sehr geringe Abhängigkeit[2]) des Funkenpotentials vom Elektrodenmaterial eine ernstliche Schwierigkeit bildet.

3. Theorie von Skinner. Soviel mir bekannt, hat bisher nur Skinner[3]) versucht, die Vorgänge vor der Kathode mehr ins Einzelne gehend theoretisch zu erfassen. Er ist dabei gezwungen, den Mangel experimenteller Daten zu kompensieren durch eine Reihe mehr oder minder

1) Marx, Handb. d. Rad. I, Kap. 11.
2) Meyer, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich 1919 (Nr. 19), S. 70.
3) Skinner, Phys. Rev. 4 u. 5, 1915.

hypothetischer Annahmen, erreicht aber eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen gewissen Folgerungen seiner Theorie und den zur Prüfung dieser Folgerungen ausgeführten Messungen. Die Überlegungen und Rechnungen im einzelnen sind recht verwickelt, die Grundannahmen jedoch ziemlich einfache. Als physikalisch neues Moment führt Skinner einen mehrfachen mit Energieabgabe verbundenen Rückprall der positiven Ionen an der Kathodenoberfläche ein [1]), rechnet im übrigen mit Ionisation durch die Elektronen im Dunkelraum bei jedem Zusammenstoß, im Glimmlicht bei jedem Stoß nach Dunkelanfang einer Strecke, auf welcher ein Potentialfall gleich der Ionisierungsspannung liegt und berechnet den Kathodenfall durch Integration der Poissonschen Gleichung. Um in dieser die freie Raumdichte als Funktion des Abstandes des Aufpunktes von der Kathode ausdrücken zu können, wird die allgemeingültige Beziehung

$$\text{Raumdichte der positiven Ionen bzw. Elektronen} = \frac{\text{Stromdichte}}{\text{Geschwindigkeit}} \text{ der Ionen bzw. Elektronen}$$

benutzt, nun aber die Geschwindigkeit prop. dem Potentialgradienten gesetzt. Dieser Ansatz, d. h. die Annahme einer „Beweglichkeit" der Ladungsträger wie in dichten Gasen, ist jedoch aus bekannten Gründen hier sicher nicht mehr möglich und scheint mir die ganze Theorie illusorisch zu machen. Merkwürdigerweise führt die Theorie jedoch zu zwei Folgerungen, die in ausgedehnten Versuchsreihen recht gut bestätigt werden konnten und deren Auffindung auf jeden Fall als Erfolg der Überlegungen Skinners zu betrachten sind. Ist $\overline{\lambda}$ die mittlere freie Weglänge der Elektronen, $\dot{\gamma}$ die normale Stromdichte und $\triangle$ die Länge des Kathodenfallgebiets, gemessen von der Kathode bis zu der Stelle minimaler Feldkraft im Glimmlicht, so sind nämlich $\dot{\gamma}\,\overline{\lambda}^2$ und $\triangle/\overline{\lambda}$ unabhängig vom Druck.

Der weitere Gang der theoretischen Forschung wird sich nun ohne Zweifel an die Holmschen Grundgedanken anzuschließen haben; quantitativ die Vorgänge vor der Kathode erfassen zu können, besteht jedoch zur Zeit wenig Aussicht, ehe nicht die elementaren Prozesse der Ionenkinetik genauer bekannt sind. Dagegen wird man in zwei Richtungen Aufschlüsse erwarten können. Durch Verfeinerung der Überlegungen, die Holm zu gewissen „Ähnlichkeitssätzen" geführt haben, werden sich integrale Gesetze für den Zusammenhang zwischen normaler Stromdichte und Druck ableiten lassen, die Richtlinien für die

1) Vgl. dazu Bärwald, Ann. d. Phys. 60, 1, 1919.

experimentelle Forschung abgeben dürften. Auf der anderen Seite lassen vorläufige theoretische Betrachtungen mich hoffen, das Rätsel des Glimmsaumes wenigstens qualitativ lösen zu können, wobei die optischen Untersuchungen an diesem (Glimmsaumregel) bestimmte Hinweise liefern und die Lenardschen Arbeiten namentlich über die Parallelfalldicke und die Elektronendiffusion als Grundlage dienen.

(Eingegangen 2. Januar 1923.)

Dielektrische Festigkeit von festen und flüssigen Isolierstoffen.

Von **Karl Willy Wagner.**

Über diesen Gegenstand hat Herr Günther-Schulze auf Seite 92 dieser Zeitschrift einen Bericht veröffentlicht, in welchem neben manchem anderen auch eine gewisse theoretische Vorstellung über den elektrischen Durchschlag einer Klasse von festen Isolatoren erörtert wird. Sie besteht, kurz gesagt, darin, daß der Durchschlag einem labilen Zustand entspricht, welcher sich wegen der Abnahme des Isolationswiderstandes mit wachsender Temperatur schließlich ergeben muß, wenn man die elektrische Beanspruchung mehr und mehr steigert.

Ich hatte mir diese Vorstellung bereits im Jahre 1913 gebildet und zu ihrer Prüfung während meiner Tätigkeit an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt als Leiter des elektrotechnischen Laboratoriums seit dem Winter 1913 eingehende Versuche ausgeführt. Durch den Krieg wurden die Versuche unterbrochen.

Die erwähnte Theorie bedeutet, wenn sie richtig ist, eine vollständige Umwälzung der bisher angenommenen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Aus diesem Grunde habe ich mich seinerzeit, d. h. vor dem Abschluß der zu ihrer Prüfung erforderlichen sehr mühevollen Versuche, nicht entschließen können, sie zu veröffentlichen. Wer solche, heute etwas aus der Mode gekommene wissenschaftliche Gewissenhaftigkeit übt, läuft immer Gefahr, mit einer Veröffentlichung von anderer Seite überrascht zu werden.

Die erwähnten Versuche wurden nach Kriegsende (seit Februar 1919) im Telegraphentechnischen Reichsamt mit Unterstützung der Siemens-Schuckertwerke fortgesetzt; hierbei haben mich die Herren Küpfmüller, Stahl und Mitzel vom Telegraphentechnischen Reichsamt, sowie Dr.

Dieterle und Ludwig von den Siemens-Schuckertwerken unterstützt. Ende 1921 waren die Versuche soweit gediehen, daß die Richtigkeit der ihnen zugrunde gelegten theoretischen Vorstellung feststand [1]). Daher war ich in der Lage, in den Vereinigten Staaten, wohin ich mich im Februar 1922 begeben hatte, darüber vorzutragen, und zwar als Gast auf der Hauptversammlung des American Institute of Electrical Engineers am 20. April 1922 in Chicago [2]). Diesem vorläufigen Bericht ist die erste Veröffentlichung am 16. November 1922 gefolgt; an diesem Tage wurde meine Arbeit durch Herrn Präsident Warburg der Berliner Akademie der Wissenschaften vorgelegt [3]). Die Arbeit enthält in kurzer Fassung die Theorie des Durchschlags fester Isolierstoffe und ihre experimentelle Bestätigung. Letztere ist eine doppelte: erstens eine direkte, durch Messung der Ströme und Spannungen in dem labilen Bereich und dann außerdem eine indirekte. Die Theorie liefert nämlich eine Reihe quantitativer Beziehungen über die Abhängigkeit der Durchschlagsvorgänge von der Art und der Zeitdauer der Beanspruchung. Diese Beziehungen wurden experimentell bestätigt, worüber in meiner Arbeit das Nähere angegeben ist.

1) Siehe den Bericht über die Tätigkeit des Telegraphentechnischen Reichsamts in den Jahren 1920 und 1921 in der „Telegraphen- und Fernsprechtechnik", 11. Jahrg., S. 89.

2) Journal of the Amer. Inst. of El. Eng., 1922, 1034.

3) Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch., phys.-math. Kl., 1922, 438.

(Eingegangen 30. Dezember 1922.)

Besprechungen.

B. Dessau, Lehrbuch der Physik. Erster Band: Mechanik, Akustik, Wärmelehre. 8°. 667 S. mit 490 Abbildungen im Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1922. M. 160.—, geb. M. 190.—.

Das vorliegende aus den italienischen Vorlesungen des Verfassers als Professor in Perugia entstandene Lehrbuch wendet sich in erster Linie an die studierende Jugend und sodann an Leser vor dem akademischen Studium. — Die Einteilung des Stoffes ist die altübliche und der erste Band behandelt Mechanik, Akustik und Wärme. Die Verwendung von Mathematik ist auf das Mindestmaß beschränkt, höhere Mathematik gänzlich vermieden und die Erklärung der Apparate und Versuche reichlich ausführlich, man kann wohl sagen, breiter, als es für ein Lehrbuch für Studierende notwendig wäre. Ob es z. B. angebracht ist, dem akademischen Leser in Wort und Bild alle Wagensysteme von der Küchenwage bis zur kleinen Briefwage vorzuführen, möchte ich bezweifeln. Durch diese breite Darstellungsweise

hat das Buch so großen Umfang erhalten, daß es mehr als Lehrbuch in solchen Fällen in Betracht kommt, wo das Buch gleichsam als Ersatz der Experimentalvorlesung zum Selbststudium dienen soll, weniger aber wie die meisten neueren Lehrbücher der Experimentalphysik als Hilfsmittel bei und neben dem Unterricht und zur Vorbereitung des Studenten. — Durch die möglichst elementare an den Schulunterricht anknüpfende Behandlungsweise leidet auch verschiedentlich die Exaktheit des Ausdrucks und der Darstellung. So können Sätze, wie sie z. B. im Abschnitt 45: „Aggregatzustände und allgemeine Eigenschaften der Materie“ auf S. 199 stehen, zu falschen Begriffen des Lesers führen, wenn es heißt: „Die Atome vermögen sich übrigens nicht dauernd in freiem Zustand zu erhalten“, was sich mit dem Begriff einatomiger Gase und Dämpfe schlecht vereinen läßt, die späterhin in der Thermodynamik kurz erwähnt werden, oder wenn es über den Äther heißt: „Gewichtige Gründe sprechen für die Annahme, daß alle diese Zwischenräume (zwischen Atomen und Molekülen) eine imponderable Substanz, den Äther, enthalten (!), auf dessen Existenz man durch die Erscheinung der Fortpflanzung des Lichts geführt worden ist“. Dadurch wird „die imponderable Substanz“ des Äthers dem Leser höchst unnötigerweise eingeimpft. Stofflich könnte man auch mancherlei Einwände machen, und für ein neu erscheinendes Buch, das neben den verschiedenen vorhandenen z. T. ausgezeichneten Büchern der Experimentalphysik seinen Platz erwerben will, wäre es meines Erachtens notwendig, weniger die alten und ältesten Methoden — auch bei Berücksichtigung der historischen Entwicklung — darzustellen, denen in der Mechanik viel Raum gewidmet ist und dafür mehr die modernen, technisch wichtigen zu bringen, was teilweise nicht der Fall ist. Das gilt von den Methoden zur Bestimmung der spezifischen Gewichte, gilt bei den Gasen, wo die ältesten Versuche und Luftpumpen gewissenhaft gebracht sind, während leider von den modernen Luftpumpen nur die rotierende Quecksilber-Gaedepumpe, keine neuere Ölluftpumpe oder Kapselpumpe abgebildet oder erläutert wird und die heute so außerordentlich wichtigen Methoden der Molekular- und Diffusionspumpen eben erwähnt, aber weder die Pumpen abgebildet noch ihre Wirkungsweise oder ihre Leistungsfähigkeit irgendwie erläutert werden. Auch an Stellen, die es inhaltlich erlauben würden, etwa in dem Abschnitt über die Diffusion der Gase ist die Versäumnis nicht nachgeholt worden. Ferner ist in der Wärmelehre manches recht stiefmütterlich behandelt: die ganze Thermodynamik ist in 36 Seiten abgemacht, während Mechanik und Akustik über 420 Seiten verfügen. Im allgemeinen soll aber zugegeben werden, daß für den Schulunterricht der Lehrer zur Ausführung seiner Versuche und Erklärung der physikalischen Erscheinungen von dem Studium des Buches mancherlei Vorteile haben wird. W. Steubing.

M. Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. 8°. 205 S. mit 12 Fig. im Text. Leipzig, S. Hirzel 1922. Gz. M. 3.50, geb. M. 6.—.

Als dritter Band der Einführung in die theoretische Physik gibt der Verf. eine Übersicht über die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus,

die von den ersten Grundlagen bis zur Maxwell-Hertzschen Theorie bewegter Körper reicht und mit einem kurzen Hinweis auf die Lorentzsche Theorie schließt, die Relativitätstheorie aber nicht mehr umfaßt. Wie in den beiden vorhergehenden Bänden, welche die Mechanik behandelten, ist die Herausarbeitung der begrifflichen Grundlagen und möglichste Schärfe und Folgerichtigkeit der Gedankenverknüpfungen angestrebt und vorzüglich gelungen, so daß es auch für den fertigen Physiker ein hoher Genuß ist, den zu dem vielfach originellen, vom üblichen Schema abweichenden Entwicklungen des Verfassers zu folgen; da mathematische Schwierigkeiten bei der Lektüre kaum auftreten werden (die vielen leider noch immer fremde vektoranalytische Schreibweise ist fast vollkommen vermieden, ohne daß hierdurch der formal-mathematische Teil des Inhalts unübersichtlich oder schwerfällig geworden wäre), dürfte das Buch auch einem wenigstens nicht allzu engen Leserkreis verständlich sein. Andererseits aber ist, ähnlich wie in der Mechanik, durch die genannte Einstellung eine gewisse — vom Verf. im Vorwort selbst erwähnte — Beschränkung des Inhalts bedingt, die namentlich dem Studierenden die gleichzeitige Lektüre anderer ausführlicherer Werke nicht erspart, wenn er die Anwendungen der abgeleiteten Beziehungen kennen lernen und so erst die gewaltige Anwendungsmöglichkeit derselben übersehen will. Eine sehr nützliche Tabelle der wichtigsten Größen in den einzelnen Maßsystemen beschließt das schöne Buch. Seeliger.

M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Vierte umgearbeitete Auflage. 8°. 224 S. m. 6 Fig. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1921. M. 36.—, geb. M. 44.—.

Es dürfte sich erübrigen, bei dem jedem Physiker wohlbekannten Werk auf Einzelheiten einzugehen oder sich bei der Besprechung in Gemeinplätzen zu ergehen. Die neue Auflage enthält auf Kosten einiger Kapitel der vorhergehenden (insbesondere der Abschnitte über irreversible Strahlungsvorgänge) vor allem nun auch eine Darstellung der Debyeschen Theorie des festen Körpers und der Nernstschen Ableitung der chemischen Konstante und bevorzugt im allgemeinen mehr noch als bisher die gesicherten Ergebnisse der Strahlungstheorie, schiebt absichtlich die vielerlei noch hypothetischen Dinge oder strittigen Fragen zurück. So wird namentlich auch der Anfänger sich durch das Studium dieses klassischen Buches eine feste Grundlage schaffen und sich ein Urteil darüber bilden können, was bereits erreicht ist. Seeliger.

C. Schäfer, Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. 2. Aufl. Sammlung mathem.-physikalischer Lehrbücher, Bd. 3. 8°. 174 S. m. 33 Fig. Leipzig, B. G. Teubner. 1922. M. 60.—.

Das übersichtliche und klar geschriebene Buch, dessen erste Auflage übrigens allgemein bekannt sein dürfte, gibt eine sehr inhaltsreiche und namentlich auch die Anwendungen berücksichtigende Darstellung der Maxwellschen Theorie einschließlich der Grundlagen der elektromagnetischen Lichttheorie. Da alle wichtigen Formeln in Koordinaten und in Vektoren angegeben, die Grundsätze der Vektorenanalysis zudem an passender Stelle

abgeleitet sind, ist es auch für den Anfänger leicht zu lesen, dem die Lektüre außerdem durch übersichtliche Figuren, Tabellen und konkrete Beispiele erleichtert wird. Ergänzt ist die erste Auflage durch einen kurzen Abschnitt über Energie und ponderomotorische Kräfte des elektrostatischen Feldes, durch eine ausführlichere Darstellung der Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und Stromleiter und durch die Hertzsche Integrationsmethode der Maxwellschen Gleichungen, die zur Strahlung eines Dipols führt. Zur Orientierung über den Umfang sei noch erwähnt, daß nur die Theorie ruhender Medien behandelt ist. In einer neuen Auflage wird es sich vielleicht ermöglichen lassen, wenigstens den Beginn des Weges aufzuzeigen, den die Elektrodynamik seit Maxwell gegangen ist; damit würde das Buch mehr noch wie bisher nicht nur dem künftigen Elektrotechniker, sondern auch dem künftigen reinen Physiker als eine vorzügliche Einleitung zu empfehlen sein. Seeliger.

N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. Sammlung Vieweg, H. 56. 8°. 148 S. mit 7 Fig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1922. M. 24.— + 400 % T.

Es wird allgemein begrüßt werden, daß der Verf. hier drei Aufsätze gesammelt herausgegeben hat, obwohl zwei von ihnen bereits in der Zeitschrift für Physik erschienen sind. Eine kurze Einleitung, die in vorzüglicher Weise über den Inhalt der drei Aufsätze orientiert, ist dem Text vorausgeschickt.

Der erste Aufsatz nach einem dänischen Vortrag stammt aus der allerersten Zeit der neuen Theorie und bietet heute im einzelnen zwar kaum etwas Neues, entwickelt aber in mustergültiger Weise die Grundlagen und die Entstehung der neuen Anschauungen und kann auch dem Studierenden zur ersten Einführung nur wärmstens empfohlen werden. Der zweite Aufsatz ist dem deutschen Leser bereits bekannt aus der Zeitschr. f. Phys. **2**, 423, 1920, ebenso der dritte, der in derselben Zeitschrift **9**, 1, 1922 zuerst veröffentlicht wurde. Neu hinzugekommen sind bei letzterem außer einigen ergänzenden Einschaltungen vor allem einige Figuren, so z. B. eine Darstellung des periodischen Systems, die das Studium des seiner knappen Form wegen nicht immer ganz einfachen Textes sehr anschaulich erleichtern. Zu bedauern ist nur, daß die zahlreichen erwähnten und verarbeiteten Arbeiten anderer Forscher nicht in Fußnoten näher bezeichnet sind. Ohne daß der Genuß dadurch gestört worden wäre, hätten solche Literaturhinweise sicher manchen mit dem Stoff nicht so sehr vertrauten Leser das Auffinden der zum Verständnis oft unentbehrlichen Originalarbeiten (namentlich der vielen jetzt überhaupt unbekannt bleibenden ausländischen) erleichtert. Seeliger.

Th. Vahlen, Ballistik. 8°. 231 S. mit 53 Abbildungen. Berlin u. Leipzig, Ver. wissenschaftl. Verleger W. de Gruyter & Comp. 1922. Gz. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Es könnte als ein kühnes und fast überflüssiges Unternehmen erscheinen, nach dem großen Werk von Cranz über Ballistik noch viel Neues

sagen zu wollen. Das vorliegende Buch zeigt, daß diese Befürchtung jedenfalls unbegründet ist und daß eine wesentliche Lücke der ballistischen Lehrbuchliteratur noch auszufüllen war, und zwar nach zwei Seiten hin. Wie der Verf. selbst im Vorwort bemerkt, fehlte bisher eine theoretische Ballistik, die von dem mächtigen Hilfsmittel der mathematischen Analyse unbekümmert um allzu geringe Vorkenntnisse des Lesers Gebrauch macht. Von selbst ergibt sich dann ein systematischerer Aufbau des ganzen Gebietes als er bisher durchgeführt war und die Möglichkeit zu vielen neuen Einsichten. Die Heranziehung mathematischer Methoden ist nun aber hier nicht so zu verstehen, daß ohne Rücksicht auf die praktischen Bedürfnisse nur gerechnet wird; im Gegenteil findet man stets, daß der Verf. aus der Praxis heraus und für die Praxis die Probleme gestellt und gelöst, also im besten Sinne „angewandte" Mathematik getrieben hat. Im Vorwort nennt der Verf. selbst die wichtigsten Fortschritte, die er erzielen konnte, wie z. B. die Erfassung der in große Höhen hinaufreichenden Flugbahnen, des Einflusses des Regens, eine neue Theorie der Streuungen, der Schußfaktoren, des Dralls usw.

Den größeren Teil des Buches nimmt die Behandlung der äußeren Ballistik ein, einschließlich der „kosmischen" Ballistik (Flugbahnen durch große Höhen) und der „Übergangsballistik" (Vorgänge während des Austrittes des Geschosses aus dem Rohr), an den sich die innere Ballistik, je ein Abschnitt über ballistische Wahrscheinlichkeitsrechnung, über „Endballistik" (Vorgänge am Ziel) und zum Schluß einer über die Praxis des Zielens und Richtens (mit vielen vom Verf. konstruierten neuen Vorrichtungen) anschließen. Soweit ich aus eigner Erfahrung urteilen kann, wäre zur Abrundung vielleicht noch eine Behandlung des Bombenabwurfs in der äußeren, der experimentellen Methoden der Druckmessung in der inneren Ballistik wünschenswert gewesen. Ein chronologisches Verzeichnis der bisherigen zusammenfassenden Darstellungen der Ballistik ergänzt das wertvolle und reichhaltige Buch. Seeliger.

R. A. Millikan, Das Elektron (übersetzt von Stöckl). Die Wissenschaft Bd. 69, 263 S. mit 32 Abb. Vieweg 1922.

Der Inhalt des Buches deckt sich nur zum Teil mit einer vom Leser dem Titel nach zu erwartenden monographischen Darstellung unserer heutigen Kenntnis der Elektronen; teils wird er darüber hinausgehen, in sehr vielen Punkten aber auch dahinter zurückbleiben. Denn einerseits versteht der Verfasser unter Elektron nicht nur das negative, sondern auch das positive Elementarquantum der Elektrizität und behandelt demgemäß auch die Ladungen der Ionen und die α-Strahlen (nicht aber die Kanalstrahlen), andererseits fehlen große Teile der Elektronenphysik ganz, wie z. B. alle Vorgänge, die mit dem Durchgang von Elektronen durch Materie zusammenhängen, oder die neuere Entwicklung der Kinetik der Elektronen usw. betreffen, oder sind nur kurz gestreift, wie z. B. die Bestimmung von e/m. Am besten wird man das Gebotene dahin charakterisieren können, daß es die Untersuchungen des Verfassers über die atomistische Konstitution der elektrischen Ladung zusammenfassend darstellt, umgeben von

einem Rahmen, der die vorhergehenden und nachfolgenden im weiteren Sinn zu diesem Thema gehörenden Untersuchungen umspannt und daß das ganze Bild vom Standpunkt des Verf. aus (einschließlich der Literaturangaben) gesehen ist. Dieser Mangel an Vollständigkeit und systematischer Durcharbeitung wird aber, wenn man erst die richtige Einstellung gefunden hat, ausgeglichen durch die stets fesselnde und originelle Art der Darstellung, durch mancherlei neue anregende Gedanken und nicht zuletzt eben dadurch, daß die zerstreuten Arbeiten der Millikanschen Schule nun von berufenster Seite zusammenfassend dargestellt sind. — Die ersten acht Kapitel beschäftigen sich in der Hauptsache mit den Methoden zur Bestimmung der Elementarladung bzw. zum Nachweis, daß es eine solche Elementarladung gibt und enthalten insbesondere eine eingehende Diskussion der Tröpfchenmethode und eine Kritik der Ehrenhaftschen Arbeiten. Im neunten Kapitel sind der Bau des Atoms, soweit er im Zusammenhang mit dem Thema des Buches interessiert, besprochen; im zehnten abschließenden Kapitel „Die Natur der strahlenden Energie", das nur ganz locker mit den vorhergehenden zusammenhängt, behandelt der Verf. dann endlich noch die bekannten Schwierigkeiten der Wellentheorie und die Versuche zu ihrer Lösung. Ein Anhang, der zur Entlastung des Vorhergehenden einige mathematische Ergänzungen enthält, beschließt das Buch. Erwähnt sei endlich noch, daß die flüssige und gute Übersetzung anzuerkennen ist. Seeliger.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

19. Band. Jahrgang 1922. Heft 4.

Bericht über die Größe der Moleküle, Atome und Ionen und die Methoden zu ihrer Bestimmung.

Von **Karl F. Herzfeld.**

Inhaltsverzeichnis.

Literaturverzeichnis*).

1. M. Born u. A. Landé, Berl. Ber. 1048, 1918; Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918; M. Born, ebenda **20**, 230, 1918; **21**, 13, 1919.
2. Siehe M. Born, Zeitschr. f. El. **26**, 501, 1920
3. P. Debye, Phys. Zeitschr. **22**, 302, 1921.
4. N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. **9**, 1, 1922.
5. Allgemeine Übersicht. W. Nernst, Theoretische Chemie. 8.—10. Aufl. Stuttgart 1921; J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, Braunschweig 1907; H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, Enz. d. math. Wiss. V, 10, Leipzig 1912.
6. J. D. van der Waals, Die Kontinuität usw. 2. Aufl., Leipzig 1899.
7. G. Jäger, Wien. Ber. IIa **105**, 15, 97, 1896.
8. Siehe z. B. P. Debye, Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920.
9. J. J. van Laar, z. B. Zeitschr. f. anorg. Chem. **104**, 57, 1918.
10. D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz, Paris 1903.
11. A. Wohl, Zeitschr. f. ph. Ch. **87**, 1, 1914; **99**, 207, 226, 234, 1921.
12. Ph. Guye u. L. Friederich, Arch. sc. phys. nat. **9**, 505, 1900; ferner *Kr*, *X* nach L. St. O. Broughall, Phil. Mag. **41**, 872, 1921; *Hg* nach S. Weber, Leid. Comm. Suppl. **43**, 1920.

*) Ein Teil der ausländischen Literatur war dem Verf. im Original nicht zugänglich.

13. L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de phys. (2) **5**, 549, 1886; **6**, 414, 1887.
14. Siehe dagegen z. B. P. Walden, Zeitschr. f. ph. Ch. **66**, 385, 1909; M. Prudhomme, Journ. de chim. phys. **18**, 94, 270, 1920.
15. Siehe z. B. O. Byk, Ann. d. Phys. **66**, 174, 1921; woselbst die exp. Literatur.
16. C. M. Guldberg, Zeitschr. f. ph. Ch. **5**, 374, 1890; Ph. Guye, Bull. soc. chim. (3) **4**, 262, 1890.
17. R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 240, 1915; W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1, 1915; **95**, 253, 1916.
18. C. M. Guldberg, Zeitschr. f. ph. Ch. **32**, 116, 1900.
19. Siehe S. Smiles u. R. O. Herzog, Die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften. Dresden und Leipzig 1914.
20. J. Traube, Ann. d. Phys. **5**, 556, 1901.
21. R. Lorenz u. J. Posen, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 265, 1916.
22. H. Kauffmann, Zeitschr. f. El. **25**, 343, 1919.
23. J. Loschmidt, Wien. Ber. **52**, 395, 1865.
24. H. Kamerlingh Onnes, Leid. Comm. **71**, 74, 1901.
25. W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. **22**, 129, 643, 1921 (Zusammenfassung); F. Zwicky, Phys. Zeitschr. **22**, 449, 1921; entspr. Rechnungen für Dipolgase hat H. Falkenhagen, Phys. Zeitschr. **23**, 87, 1922 ausgeführt.
26. W. Barlow u. W. J. Pope, Trans. Chem. Soc. **89**, 1675, 1906; **91**, 1150, 1907.
27. W. L. Bragg, Phil. Mag. (VI) **40**, 169, 1920; Nature **106**, 725, 1921.
28. R. B. Wilsey, Phil. Mag. (VI) **42**, 262, 1921.
29. G. Bartlett u. I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 84, 1921.
30. P. A. Cooper, Nature **107**, 745, 1921; R. G. Dickinson, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 774, 1922.
31. R. W. G. Wyckoff, Am. Journ. of Sc. (IV) **50**, 317, 1920.
32. W. P. Davey, Phys. Rev. **18**, 102, 1921.
33. R. N. Pease, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 769, 1922.
34. R. G. Dickinson und E. A. Goodhue, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 2045, 1922.
35. F. Rinne, Zeitschr. f. ph. Ch. **100**, 408, 1922; P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. **56**, 167, 1921.
36. A. Landé, Zeitschr. f. Ph. **1**, 191, 1920; **2**, 87, 1920.
37. A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Ph. **5**, 324, 1921.
38. K. Fajans u. H. G. Grimm, Zeitschr. f. Ph. 2, 299, 1920. Siehe auch P. Groth, Chemische Kristallographie I, 165, Leipzig 1906.
39. K. Fajans u. K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Ph. **2**, 309, 1920.
40. H. G. Grimm, Zeitschr. f. ph. Ch. **98**, 353, 1921.
41. H. Schwendenwein, Zeitschr. f. Ph. **4**, 73, 1921.
42. A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 2, 644, 653, 1919; Zeitschr. f. Ph. **2**, 83, 1920.

43. Näheres bei P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918.
44. P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 449, 714, 1903.
45. J. Robinson, Ann. d. Phys. **31**, 805, 1910.
46. F. Mayer, Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914; N. Åkeson, Heidelberg Ak. math.-nat. Kl. A. **21**, 1914.
47. J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 373, 1913; Phys. Zeitschr. **17**, 409, 430, 1916; **20**, 132, 1919.
48. H. F. Mayer, Ann. d. Ph. **64**, 451, 1922.
49. K. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; Phys. Zeitschr. **21**, 576, 1920; **22**, 613, 1921.
50. J. Townsend u. V. A. Bailey, Phil. Mag. **43**, 593, 1922; **44**, 1033, 1922.
51. M. Born, Phys. Zeitschr. **21**, 578, 1920.
52. J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) **19**, 31, 1860.
53. Siehe z. B. L. Boltzmann, Ges. Abh. Leipzig 1909 I, 361; II, 388, 431, 523; III, 293.
54. Siehe z. B. G. Jäger, Wien. Ber. IIa **108**, 452, 1899; **127**, 849, 1918; J. H. Jeans, Phil. Mag. **8**, 700, 1904.
55. J. C. Maxwell, Phil. Mag. IV (**32**), 390, 1866; **35**, 129, 185, 1868.
56. D. Hilbert, Grundzüge einer allgem. Theorie der linearen Integralgleichungen, Leipzig 1912, Kap. 22.
57. D. Enskog, Phys. Zeitschr. **12**, 56, 533, 1911. Diss. Upsala.
58. S. Chapman, Phil. Trans. A **216**, 279, 1915; Proc. Roy. Soc. London A **86**, 411, 1912; **93**, 1, 1917, s. auch H. Schmidt, Z. f. Ph. **12**, 24, 1922.
59. W. Sutherland, Phil. Mag. (V) **36**, 507, 1893.
60. M. Reinganum, Phys. Zeitschr. **2**, 242, 1900.
61. A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London A. **98**, 360, 369, 1921; **99**, 331, 1921; Phil. Mag. (VI) **40**, 516, 1920.
62. Siehe z. B. A. v. Obermayer, Wien. Ber. IIa **71**, 281, 1875; **73**, 433, 1876; **75**, 665, 1877; P. Breitenbach, Ann. d. Phys. **5**, 166, 1901; K. Schmitt, Ann. d. Phys. **30**, 393, 1909; H. Vogel Diss. Berlin 1914; H_2 nach A. Heydweillers Rechnung, Ann. d. Phys. **42**, 1276, 1913; A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London A **86**, 162, 1912; **88**, 575, 1913; **91**, 201, 1915; Phil. Mag. **29**, 552, 1915; Kia Lok Yen, Phil. Mag. **38**, 582, 1919; S. Koch, Wied. Ann. **19**, 857, 1883; nach A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Ph. **11**, 260, 1922.
63. A. Eucken, Phys. Zeitschr. **12**, 1101, 1911.
64. P. Lenard, Ann. d. Phys. **40**, 393, 1913; **41**, 53, 1913.
65. G. G. Stokes, Cambr. Trans. **9**, 8, 1851.
66. J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **62**, 1, 1920. Siehe auch P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1920.
67. Siehe z. B. R. Lorenz, Zeitschr. f. El. **26**, 427, 1920.
68. G. Jäger, Wien. Ber. IIa **108**, 54, 1899.
69. A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906. Z. f. Koll. **27**, 137, 1920; J. Bancellin C. r. **152**, 1382, 1911.
70. G. Jäger, Wien. Ber. IIa **111**, 697, 1902; **120**, 635, 1911.
71. R. O. Herzog, Zeitschr. f. El. **16**, 1003, 1910.

72. E. Dummer, Zeitschr. f. anorg. Ch. **109**, 31, 1919.
E. Cohen und H. R. Bruins, Z. f. ph. Ch. **103**, 404, 1923.
73. M. v. Wogau, Ann. d. Ph. **28**, 345, 1907.
74. R. Lorenz, Zeitschr. f. Ph. **2**, 175, 1920.
75. Gr. Mc. Ph. Smith, Zeitschr. f. anorg. Ch. **58**, 381, 1908, **88**, 161, 1914.
76. Zusammenfassendes siehe bei F. Skaupy, Zeitschr. f. El. **28**, 23, 1922.
77. E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. anorg. Ch. **89**, 71, 1914.
78. A. Eucken u. O. Neumann, Zeitschr. f. El. **28**, 322, 1922.
79. G. N. Lewis, E. Q. Adams u. E. H. Lanman, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 2656, 1915; s. auch F. Skaupy, Zeitschr. f. Ph. **8**, 178, 1920.
80. G. v. Hevesy, Zeitschr. f. El. **26**, 363, 1920; J. Gróh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. **63**, 85, 1920.
81. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 193, 1879; Berl. Ber. 1026, 1901; 572, 1902; Zeitschr. f. El. **14**, 129, 1908.
82. P. Walden, Zeitschr. f. Ch. **55**, 207, 1906; **78**, 257, 1912; Zeitschr. f. anorg. Ch. **113**, 85, 113, 1920.
83. W. Ostwald, Zeitschr. f. ph. Ch. **2**, 840, 1888; G. Bredig, Zeitschr. f. ph. Ch. **13**, 191, 1894.
84. R. Lorenz, Zeitschr. f. ph. Ch. **73**, 252, 1910; Zeitschr. f. anorg. Ch. **105**, 175, 1919; **111**, 147, 1920; R. Lorenz u. J. Posen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **94**, 265, 1916; **96**, 81, 217, 1916; zusammengefaßt bei R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.
85. R. Wegscheider, Wien. Monatshefte, **28**, 609, 1902.
86. M. Born, Zeitschr. f. El. **26**, 401, 1920; Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920.
87. W. Sutherland, Phil. Mag. (VI) **14**, 7, 1907.
88. P. Hertz, Ann. d. Phys. **37**, 1, 1912; K. Schellenberg, Ann. d. Phys. **47**, 81, 1915.
89. P. Debye, Phys. Z. **13**, 97, 295, 1912; Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **15**, 777, 1913; E. Schrödinger, Verh. d. D. ph. Ges. **15**, 1167, 1913; M. Jona, Phys. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
90. Siehe z. B. H. A. Lorentz, Enz. d. math. Wiss. V. 14.
91. Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Herrn Schmick in Göttingen, der die Frage auf Anregung von Herrn Prof. Born weiter behandelt, ist der Zahlenfaktor in (22) statt $\frac{33}{28}$ 0,15.
92. P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 665, 1920; s. auch H. F. Mayer, dieses Jahrb. **18**, 201, 1922.
93. K. Fajans, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **21**, 549, 709, 1919.
94. M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920.
95. W. Nernst, Zeitschr. f. ph. Ch. **13**, 531, 1894; J. J. Thomson, Phil. Mag. (V) **36**, 320, 1893.
96. Unveröffentlichte Rechnungen des Verfassers.
97. F. Sanford, Astrophys. Journ. **44**, 201, 1916; Phys. Rev. **8**, 89, 1916; **9**, 383, 1917.
98. A. S. Eve, Nature **107**, 552, 1921; M. N. Saha, Nature **107**, 682, 1921.
99. J. D. van der Waals, Diss. Leyden 1873; W. Thomson, Nature **28**, 203, 250, 274, 1883; G. Jäger, Wien. Ber. IIa **122**, 969, 1913.

100. F. A. Lindemann, Phys. Zeitschr. **11**, 609, 1910.
101. K. T. Fischer, Wied. Ann. 68, 414, 1899.
102. A. Pockels, Nature **48**, 437, 1897.
103. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (V) **48**, 331, 1899.
104. A. Marcellin, Ann. de phys. **1**, 19, 1914.
105. H. Devaux, Journ. de phys. (IV) **3**, 450, 1904.
106. I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.
107. W. Harkins u. H. H. King, Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 970, 1919; W. Harkins u. L. E. Roberts, ebenda **44**, 653, 1922.
108. J. Koenigsberger u. W. J. Müller, Phys. Zeitschr. **6**, 847, 849, 1905.
109. O. Wiener, Wied. Ann. **31**, 629, 1887.
110. R. Marcellin, Ann. de phys. **10**, 189, 1918.
111. A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Ph. **6**, 229, 237, 1921.
112. M. v. Laue, Münchn. Ber. 303, 1912.
113. P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914; teilweise nach H. A. Lorentz, ebenso J. Kern, Phys. Zeitschr. **15**, 136, 1914; P. Debye, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 678, 738, 857, 1913; E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. **15**, 79, 497, 1914; J. Kern, Phys. Zeitschr. **15**, 337, 1914.
114. C. G. Darwin, Phil. Mag. (VI) **27**, 315, 675, 1914.
115. W. H. Bragg, Phil. Trans. A. **215**, 253, 1915.
116. A. H. Compton, Nature 27/V, 1915, Phys. Rev. **9**, 29, 1917.
117. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. **19**, 474, 1918.
118. P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
119. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. IIa **128**, 853, 1919.
120. R. Glocker u. M. Kaupp, Ann. d. Phys. **64**, 541, 1921; R. Glocker, Zeitschr. f. Ph. **5**, 54, 1921.
121. W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 309, 1921; **42**, 1, 1921.
122. R. Glocker, Zeitschr. f. Ph. **5**, 389, 1921.
123. W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Zeitschr. f. Ph. **8**, 77, 1921; Phil. Mag. **44**, 433, 1922.
124. S. auch C. G. Darwin, Phil. Mag. **43**, 800, 1922.
125. R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie, Breslau 1879; Bd. 2, 64, O. F. Mossotti, wahrscheinlich Mem. Soc. Ital. Bd. 24, 1850.
126. C. Smith, Proc. Roy. Soc. **A 87**, 366, 1912.
127. Lord Kelvin, Phil. Mag. (VI) **3**, 257, 1902.
128. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 499, 1913; **42**, 1273, 1913.
129. Siehe auch A. Heydweiller u. O. Grube, Ann. d. Phys. **49**, 653, 1916; C. Lübben, Ann. d. Phys. **44**, 977, 1914.
130. Jarl A. Wasastjerna, Öv. av. Finsk. Vet. Soc. Förh. **63** A., 4, 1920—21; Zeitschr. f. ph. Ch. **101**, 193, 1922.
131. C. u. M. Cuthberson, Proc. Roy. Soc. Lond. A **84**, 13, 1911.
132. P. Langevin, Ann. de phys. **5**, 70, 1905.
133. B. Cabrera, Journ. chim. phys. **16**, 442, 1918.
134. W. Pauli, Zeitschr. f. Ph. **2**, 201, 1920.
135. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig. 3. Aufl. 1922.

136. N. Bohr, Phil. Mag. 26, 1, 1913.
137. W. Pauli, Ann. d. Phys. 68, 177, 1922.
138. A. Landé, Berl. Ber. 101, 1919; Zeitschr. f. Ph. 2, 380, 1920; Phys. Zeitschr. 21, 626, 1920.
139. A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 16, 361, 1920; Z. f. ph. Ch. 100, 159, 1921.
140. N. Bjerrum, Nernstfestschrift, 91, 1912.
141. T. Heurlinger, Zeitschr. f. Phys. 1, 82, 1920; W. Lenz, Verh. d. D. ph. Ges. 21, 632, 1919; A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 8, 289, 1920.
142. E. S. Imes, Astrophys. Journ. 50, 251, 1919.
143. A. Kratzer, Ann. de Phys. 67, 127, 1922; Münchn. Ber. 107, 1922. Ergebnisse der ex. Naturw. Berlin 1922.
144. O. Sackur, Ann. d. Phys. 40, 87, 1913; O. Stern, Ann. d. Phys. 44, 497, 1914.
145. A. Langen, Zeitschr. f. El. 25, 25, 1919.
146. W. Schottky, Phys. Zeitschr. 22, 1, 1921; 23, 9, 1922; P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65, 609, 1921.
147. K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. 22, 186, 1921; 23, 95, 1922; Ann. d. Phys. 69, 54, 1922.
148. N. Bjerrum, Verh. d. D. Ph. Ges. 16, 640, 1914; W. Mandersloot, dieses Jahrb. 13, 38, 1916.
149. A. Eucken, Berl. Ber. 141, 1912.
150. F. Reiche, Ann. d. Phys. 58, 657, 1919.
151. W. Pauli, Zeitschr. f. Ph. 6, 319, 1921; H. Falkenhagen, Phys. Zeitschr. 23, 87, 1922; H. Weigt, Phys. Zeitschr. 22, 643, 1921.
152. P. Knipping, Zeitschr. f. Ph. 7, 328, 1921.
153. W. Westphal, Zeitschr. f. Phys. 4, 254, 1921.

I. Einleitung. Allgemeines über Abstoßungskräfte.

Im folgenden Berichte sollen die Methoden, die zur Bestimmung der Größe der Moleküle, Atome und Ionen dienen kritisch besprochen werden. Es soll ihre gedankliche Grundlage ausführlich dargelegt, ihre Zuverlässigkeit beurteilt und dann das Zahlenmaterial mitgeteilt werden.

Hierbei möge eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt werden. Eine große Zahl der zu besprechenden Verfahren besteht in der Feststellung der kleinsten Entfernung, bis zu welcher sich ein Teilchen einem andern nähern kann, wobei die Art dieser Feststellung und das Teilchen, das sich dem zu untersuchenden nähert, variiert wird. In fast allen diesen Methoden lassen sich zwei Standpunkte unterscheiden, die hintereinander eingenommen werden. Wir wollen sie als den Standpunkt der elastischen Kugel und den Standpunkt des Kraftfeldes voneinander unterscheiden. Hierbei ist es nicht etwa so, daß für alle

Methoden gleichzeitig die Auffassung der elastischen Kugel verlassen worden wäre, sondern jede Methode, gleichgültig wann sie entstanden ist, pflegt mit dieser Auffassung zu beginnen. Ihre „Lebensdauer" ist allerdings sehr verschieden.

Um nun den sachlichen Unterschied klar zu machen, sei bemerkt: Die erste Annahme behandelt die Teilchen als elastische Kugeln, die eventuell noch (relativ schwache) Anziehungskräfte aufeinander ausüben und sich einander bis zur Berührung nähern können, ohne vorher Abstoßungskräfte auszuüben. Meist wird die Kugel noch praktisch als vollkommen starr behandelt. In diesem Fall ist klar, daß der so resultierende Radius wirklich nur von dem zu untersuchenden Teilchen abhängen darf, gleichgültig welches andere Teilchen bis zur Berührung genähert wird und unter welchen äußern Umständen und mit welchen Hilfsmitteln man den Minimalabstand mißt. Dem anderen Standpunkt folgend hingegen ist das ganze Teilchen von einem Kraftfeld umgeben, das von den einzelnen Bausteinen herrührt und nach unserer heutigen Auffassung praktisch rein elektromagnetisch ist. Das Kraftfeld kann in weiterer Entfernung eventuell anziehend sein, muß aber jedenfalls bei größerer Annäherung des „Probekörpers" an das Teilchen nach allen Richtungen, wenn auch vielleicht verschieden stark, abstoßend wirken, weil sich sonst der Probekörper aus statistischen Gründen gerade die anziehenden Richtungen wählen und in das Teilchen hineinstürzen würde. Man sieht, daß jetzt erstens die Minimalentfernung der Annäherung von der Richtung abhängt, zweitens aber von der Geschwindigkeit der Annäherung, da ein schnelleres Teilchen tiefer in das abstoßende Kraftfeld eindringen kann; wie viel tiefer, hängt von der Stärke des Feldes, d. h. der Steilheit des Potentialverlaufs ab. Die unendlich harte vollkommene Elastizität des ersten Standpunktes würde einen geknickten Potentialverlauf bedeuten. In Wirklichkeit scheint der Potentialverlauf ziemlich steil zu sein (s. § 5d), so daß man für thermische Geschwindigkeiten oft mit einer festen Eindringungstiefe rechnen kann, das Teilchen verhält sich also wie ein starres, nur geht die Grenzfläche nicht durch die äußersten Bestandteile des Teilchens, sondern liegt weiter außen, ist eine bestimmte Potentialfläche des Kraftfeldes. Drittens hängt aber diese Grenzfläche noch von der Natur des Probekörpers ab, denn die abstoßende Kraft wird durch das äußere Feld und die Natur des Körpers, auf den dasselbe wirkt, gegeben. Tatsächlich stellt sich nun heraus, daß es zwar einen merklichen Unterschied macht, ob man als Probekörper etwa ein Atom oder ein Elektron nimmt, daß aber für verschiedene Atome oder Moleküle untereinander

die Unterschiede nicht groß sind, d. h. man kann in erster Näherung die Entfernung, auf welche sich N_2- und H_2-Moleküle einander nähern können, additiv aus „Radien von Wirkungssphären" berechnen. Genau gilt dies, wie wir im folgenden sehen werden, allerdings nicht, es bedeutet aber, daß die abstoßende Kraft für die meisten Probekörper dann sehr groß zu werden beginnt, wenn die Stellen einander nahe kommen, wo die einzelnen (abstoßenden) Feldstärken von untersuchtem Teilchen und Probekörper sehr groß werden.

Von dem Feldstandpunkt aus haben wir also eigentlich zwei Aufgaben: Wir müssen erstens angeben, wo die äußersten Bausteine des Teilchens liegen (wahre Größe desselben, Raumerfüllung nach Lorenz). Zweitens müssen wir angeben, wo die Grenzen sind, die das Kraftfeld der Annäherung anderer Teilchen zieht, und wie diese Grenzen von der Geschwindigkeit und Natur der anderen Teilchen abhängen (Raumbeanspruchung nach Lorenz, Radius der Wirkungssphäre).

Welches sind nun diese Abstoßungskräfte?

Born[1]) hat diese Frage auf Grund von Kristalluntersuchungen zu beantworten gesucht. Betrachtet man ein Kristallgitter vom Typus des $NaCl$, so treten in diesem in den Eckpunkten Ionen auf, die von der Struktur eines Edelgases sind, nach außen also nach Bohr eine Achterschale haben. (Wir folgen hier nicht historisch dem Bornschen Gedankengang.) Man stelle sich nun einmal provisorisch ein Ion folgendermaßen vor: In der Mitte ein Kern, der die „Überschußladung" (gleich der Gesamtladung des Ions) + 8 positiven Einheiten trägt, um ihn 8 Elektronen in den Ecken eines Würfels von der halben Diagonalenlänge a. Dieses Gebilde hat Würfelsymmetrie, d. h. die Entwicklung seines Potentials nach Kugelfunktionen P beginnt, abgesehen von dem durch die Überschußladung verursachten Coulombschen Glied, mit dem Ausdruck

$$\frac{e^2}{r^5} a^4 \sum_s P_4 (\cos \varphi_s) \tag{1}$$

wo die Summation über alle Elektronen zu erstrecken ist und φ den Winkel bedeutet, den die Gerade Elektron — Kern mit der Geraden Kern — Aufpunkt einschließt. Die vorhergehenden Glieder fallen bei dieser Summation infolge der Symmetrie weg. Für die potentielle Energie der Abstoßung zwischen zwei solchen Gebilden ergibt sich dann ein Ausdruck $\sim \frac{1}{r^9}$ und gerade auf diese Form waren Born und Landé aus ihren Kompressibilitätsrechnungen gekommen. Die Feinheiten wollen wir auf das Kapitel über die Kristalle verschieben und nur die

prinzipielle Frage weiter behandeln. Von diesem Standpunkt aus wirken also die Quantenbedingungen nur im Atom dahin, seine Struktur aufrecht zu erhalten, während die Kräfte zwischen den Atomen rein elektrostatisch sein sollen; daß in Wirklichkeit die Elektronen nicht in Ruhelagen sich befinden, sondern schnell bewegt sind, ist keine wesentliche Schwierigkeit, wenn man nur die Bahnen von der richtigen Symmetrie annimmt und beachtet, daß die Umlaufzeiten ($2 \cdot 10^{-16}$) klein sind gegen die Stoß- bzw. Schwingungsseiten der Atome ($\sim 10^{-13}$ sec), nur muß vorausgesetzt werden (entsprechend der Starrheit der Ruhelagen), daß die Bahn weder in Lage noch Geschwindigkeit durch das fremde Ion beeinflußt wird.

Als rein elektrostatische Kräfte starrer Gebilde haben nun die eben betrachteten*) die Eigenschaft, daß sie im Mittel rund um das Atom genommen verschwinden, d. h. wenn das Atom schnell rotiert, übt es im Mittel keine Kräfte nach außen aus, verhält sich wie eine Kugel. Physikalisch hat das seinen tiefsten Grund darin, daß der gesamte elektrostatische Kraftfluß durch eine geschlossene Oberfläche eindeutig durch die gesamte eingeschlossene Ladung bestimmt ist. Ist diese null, wie es bei einem in Summe neutralen Würfel der Fall ist, so ist auch der Gesamtkraftfluß null und die Verteilung der äquivalenten positiven und negativen Ladung im Innern (Symmetrie) beeinflußt bloß die Verteilung der aus- und eintretenden Kraftlinien an der Oberfläche. Mathematisch drückt sich das darin aus, daß die Lösungen von $\Delta \Phi = 0$ nach Kugelfunktionen entwickelt werden, die „Normalfunktionen" sind, d. h.

$$\int P_n d\omega = \int P_n P_0 d\omega = 0 \qquad n \neq 0.$$

Das bedeutet aber nun, daß der Kristallaufbau unstabil wird[2]); die Abstoßungskräfte rühren ja nur daher, daß angenommen ist, die Würfel drehten einander die Seiten, bzw. die Ecken oder Kanten zu. Gegenüber der Drehung eines einzelnen (etwa so, daß Ecke gegen Seite steht) aber ist keine Stabilität vorhanden, dann würden aber die beiden Würfel ineinander hineinstürzen, und da nach der statistischen Mechanik gerade diese Lagen bevorzugt wären, in denen Anziehung herrscht, muß man nach anderen Kräften Umschau halten.

Debye[3]) hat nun darauf hingewiesen, daß einem Zusammenwirken von zeitlich und örtlich veränderlichen elektrostatischen Kräften mit der Trägheit stets abstoßende Wirkung zukommt. Die Trägheitskräfte verursachen eine Phasenverzögerung des freien Teilchens gegenüber der

---

*) Im folgenden stets abgesehen von den Coulombschen Kräften der Überschußladung.

äußeren Kraft, die bewirkt, daß das Teilchen zu den Zeiten, wo die Kraft abstoßend wirkt, im Mittel dem Kraftzentrum näher sitzt als im umgekehrten Fall. Da nun die Kräfte nach außen stets abnehmen, überwiegt im Mittel die Wirkung der abstoßenden Kräfte. Aus den Überlegungen folgt allerdings, daß es für die Stärke der auf ein Teilchen ausgeübten Kraft ganz auf die Phasenverschiebung, d. h. auf die Festigkeit der Bindung ankommt, der etwa ein Elektron in seinem eigenen Atom unterliegt, und es ist noch gar nicht bewiesen, daß ganz unabhängig davon und von der Wechselwirkung mehrerer Elektronen desselben Verbandes stets Abstoßung resultiert.

Wenn man aber dieses letztere vorderhand zugibt, so sieht man, daß man bisher nicht einmal über die Abhängigkeit der Abstoßung von der Entfernung etwas theoretisch aussagen kann, also auch nicht über den Zusammenhang zwischen der direkt gefundenen „Wirkungssphäre" und der wahren Atomgröße (Ionengröße), ja dieser Zusammenhang ist gar kein sehr inniger mehr, da die Kraftwirkungen nach außen wesentlich durch die dynamischen Eigenschaften der Atombewegung mit bestimmt ist. Es bleibt dann nicht anderes übrig, als vorderhand auf experimentellem Weg (Abhängigkeit der Wirkungssphäre gegenüber variabler Geschwindigkeit stoßender Elektronen, § 6 oder gegenüber der mittleren Temperatur fremder Moleküle § 4 oder aus Kompressibilitätsmessungen § 5d) dieses Wirkungsgesetz zu bestimmen, das nach den letzten beiden Methoden im wesentlichen ein Potential $\sim \frac{1}{r^9}$ zu geben scheint. Man sehe auch noch die Diskussion § 5d.

Will man die bestimmten Aussagen und immerhin halbwegs vernünftigen Resultate der erweiterten Bornschen Theorie für die Kristallgitter nicht ganz aufgeben, so bleibt noch folgendes, allerdings nicht gestützte Kompromiß: In einem Gebilde von Würfelsymmetrie seien Bornsche elektrostatische und Debyesche dynamische Kräfte gleichzeitig vorhanden. Dabei sei ihr Verlauf so, daß in den Richtungen wo die elektrostatischen Kräfte Anziehung ergäben, die Debyeschen Abstoßungskräfte sehr stark sind und diese Anziehung weit überwiegen, in den Richtungen aber, in welchen nach Born Abstoßung herrscht, die Debyesche Abstoßung daneben verhältnismäßig klein ist. Dann sorgen die Debyeschen Kräfte dafür, daß die Ionen sich so stellen, wie es Born verlangt, z. B. Seite gegen Seite oder Ecke gegen Ecke, die gegenseitige Lage in dieser Stellung aber würde durch die Bornsche elektrostatische Rechnung gegeben, d. h. die Debyeschen dynamischen Kräfte würden dem Gitter die ihm fehlende Stabilität gegen Scherung

geben. Ob es tatsächlich so ist, kann ohne wirkliche Berechnung solcher Debyescher Kräfte zwischen Molekülen nicht entschieden werden.

Andererseits ist zuzugeben, daß die neuen Bohrschen Arbeiten[4]) eher für eine Tetraedersymmetrie (Abstoßungspotential $\frac{1}{r^4}$ gegen Elektronen $\frac{1}{r^7}$ gegeneinander) als für eine Würfelsymmetrie der Alkali- und Halogenionen sprechen würden, welch letzteres bisher in den elektrostatischen Rechnungen vorausgesetzt wurde.

II. Zustandsgleichung.

§ 1. Zusammenfassendes über die Zustandsgleichung[5]).

Wir haben nun zu untersuchen, was sich aus dem Verhalten fluider Körper (d. h. von Gasen und Flüssigkeiten) bei Volum- und Temperaturänderung, das ist also aus ihrer Zustandsgleichung, über die Größe der Teilchen schließen läßt. Dabei können wir natürlich nicht die ganze Theorie dieser Gleichung sowie das ungeheure experimentelle Material besprechen, sondern müssen eine geeignete, natürlich subjektive Auswahl treffen.

Die grundlegende Zustandsgleichung ist die von van der Waals[6])

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2}$$

Der Grundgedanke, auf dem sie beruht, ist die Zurückführung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen auf zwei Ursachen:

α) Durch die endliche Größe der Moleküle wird bei jedem Stoß eine bestimmte Strecke übersprungen, weil die Fortpflanzung des Stoßes durch das Molekül hindurch mit wesentlich höherer Geschwindigkeit (das können wir jetzt inzwischen aufgetauchten Zweifeln gegenüber wohl mit Sicherheit behaupten) erfolgt, als beim Transport durch fliegende Moleküle. (Förderung der Bewegungsgröße.) Die ersparte Strecke ist im Mittel r, das ergibt $b = 4 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} N$. Doch hat schon van der Waals[6]) selbst darauf hingewiesen, daß b bei kleinen r abnehmen muß, weil die Stöße mit längstem Sprung, die zentralen, an Häufigkeit abnehmen[7]).

Wenn b temperaturunabhängig sein soll, dann muß erstens „Schwarmbildung" vermieden sein, zweitens aber muß das Molekül sich wie eine vollkommen harte Kugel verhalten, d. h. stärkere Stöße dürfen nicht größere Annäherung erlauben.

β) Der Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ berücksichtigt die gegenseitige Anziehung der Moleküle.

Die Abhängigkeit von v des Ansatzes $\frac{a}{v^2}$ ist eine erste Näherung für große Verdünnung, sagt nichts über das Kraftgesetz aus, sondern nur, daß keine Schwarmbildung, sondern im Mittel isotrope Verteilung statthat[8]). Daß a temperaturkonstant sein soll, verlangt erstens, daß dies die Kräfte selbst sind (keine Richtkräfte, vgl. später), zweitens wieder, daß keine Schwarmbildung erfolgt.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung ergibt bekanntlich das Vorhandensein eines kritischen Punktes mit den Daten

$$p_\varkappa = \frac{a}{27 b^2}, \qquad v_\varkappa = 3b = 12 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} N, \qquad T_\varkappa = \frac{8}{27}\frac{a}{bR} \tag{3}$$

für tiefe Temperaturen ergibt sich aus der Gleichung ein Grenzvolumen

$$v_0 = b = \frac{v_\varkappa}{3}. \tag{4}$$

Die genauere Untersuchung zeigt nun, daß die Gleichung zwar das qualitative Verhalten der wirklichen Körper angibt, zur zahlenmäßigen Darstellung aber nicht ausreicht; sie gibt weder das Verhalten beim kritischen Punkt genau an, noch das Grenzvolumen bei tiefer Temperatur, noch den Isothermenverlauf bei höherer Temperatur (im Gas). Man muß mindestens b als volumabhängig, a und b als temperaturabhängig annehmen. Die Einzelheiten folgen in den nächsten Abschnitten.

van Laar[9]) sucht auf empirischem Weg Regeln über das Verhalten von a und b bei formaler Aufrechterhaltung der Gleichung (2) aufzustellen. Andere haben die Gleichung durch geänderte Formen ersetzt. So Berthelot[10]) durch die bei verdünnten Gasen gut brauchbare Gleichung,

$$\left(p + \frac{16}{3}\frac{p_\varkappa v_\varkappa^2 T_\varkappa}{T v^2}\right)\left(v - \frac{v_\varkappa}{4}\right) = RT$$

neuerdings Wohl[11]) durch

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a'}{Tv(v-b)} + \frac{C'}{T^2 v^3}. \tag{5}$$

Wir gehen nun zur Diskussion von 3 Methoden zur Berechnung des Volums über.

§ 2. Berechnung aus den kritischen Daten. (Methode 1.)

Die kritischen Daten nach van der Waals stehen in Formel (3). Aus ihr folgt

$$\frac{R T_x}{p_x} = 8b. \tag{6}$$

Diese Formel wurde zur Gewinnung von b meist benutzt, weil T_x und p_x experimentell genauer bestimmbar sind als v_x.

Guye und Friederich[12]) haben für zahlreiche Stoffe aus dieser Formel b bestimmt. Aus ihren Zahlen wurde in der Tabelle r nach dem Ansatz

$$\frac{4 \pi r^3}{3} = \frac{b}{4N} \tag{7}$$

berechnet. Die direkte Bestimmung von v_x ist experimentell schwierig, meist benutzt man die Regel von Mathias und Cailletet[13]), nach welcher das arithmetische Mittel von Dampf- und Flüssigkeitsdichte proportional der Temperatur steigt:

$$\tfrac{1}{2}(d_D + d_{fl}) = \gamma T + A. \tag{3'}$$

Hat man γ und A aus dem Verlauf unterhalb des kritischen Punktes bestimmt, so erhält man an diesem ($d_D = d_{fl}$)

$$\frac{1}{v_x} = \gamma T_x + A.$$

Doch ist nach van Laar[9]) die Beziehung in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nicht mehr gültig. Jedenfalls findet man experimentell, daß die aus (3) folgende Beziehung

$$\frac{R T_x}{p_x v_x} = \frac{8}{3} = 2{,}67 \tag{8}$$

nicht erfüllt ist. Allerdings findet sich für die verschiedenen Stoffe derselbe Wert[14]), doch ist er größer (vielleicht außer bei Stoffen mit sehr kleinen T_x*), im Mittel 3,75, d. h. $p\,v$ wird gegenüber dem idealen Wert noch stärker verkleinert als es der van der Waalsschen Gleichung entspricht. Man kann dieses Verhalten entweder darauf zurückführen, daß v_x kleiner ist als $12 \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 N$, d. h. darauf, daß der Wert von b am kritischen Punkt b_x kleiner ist als bei großen Verdünnungen, oder

*) Bei diesen ist der Koeffizient kleiner (He 3,10, H_2 3,11, N_2, O_2, CO, A 3,55—3,60), liegt also zwischen den van der Waalsschen und Wohlschen Werten[15]).

daß $\frac{T_\varkappa}{p_\varkappa}$ größer ist. Jedenfalls wird man aber nach den experimentellen Ergebnissen vermuten dürfen, daß der wahre Wert von b und daher von r sich von dem aus (7) berechneten nur durch einen für alle Stoffe gleichen Faktor unterscheidet.

Nach der Zustandsgleichung von Wohl ergibt sich eine abstoßende Kraft $\frac{C'}{T^2 v^3}$ neben den anziehenden van der Waalsschen Kräften.

Der kritische Punkt liegt dann bei der vierfachen Wurzel

$$p_\varkappa = \frac{a}{6 v_\varkappa^2}, \qquad v_\varkappa = 4b, \qquad T_\varkappa = \frac{5a'}{8 R v_\varkappa}. \tag{9}$$

Diese Gleichung ergibt das richtige Verhältnis $\frac{RT_\varkappa}{p_\varkappa v_\varkappa} = 3{,}75$ (10), so daß es gleichgültig ist, ob man b aus $\frac{RT_\varkappa}{p_\varkappa}$ oder aus $v_\varkappa$ berechnet.

Nach (10) ist das wahre b um den Faktor $\frac{8}{15}$, der Radius daher um den Faktor $\frac{2}{\sqrt[3]{15}} = 0{,}811$ kleiner als dieselbe Größe nach van der Waals.

van Laar[9]) leitet ab, daß für den Wert von b am kritischen Punkt (8) gilt. Ferner soll

$$v_\varkappa - b_\varkappa = 2v_0, \qquad b_\varkappa = 2\gamma v_0, \qquad b_\varkappa = \frac{1}{8}\frac{RT_\varkappa}{p_\varkappa},$$

$b_{v=\infty,\, T=T_\varkappa} = b_\varkappa[1 + 0{,}3(2\gamma - 1)^2]$ (für nicht zu tiefe $T_\varkappa$) sein, wo γ der Richtungskoeffizient des Mathias-Cailletetschen geraden Durchmessers ist (3[1]). Diese Gleichungen genügen der Reihe nach zur Berechnung von $b_\varkappa$, $b_{v=\infty,\, T_\varkappa} = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} r^3{}_{T=T_\varkappa} N$ und v_0, wenn γ bekannt ist, γ schwankt zwischen 0,75 und 1 und ist gegeben durch

$$2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T_\varkappa}.$$

Nach obigem wäre der wahre Wert von b um den Faktor 1,3 bis 1,075 gegenüber van der Waals zu vergrößern.

§ 3. Die Volumina unterhalb des kritischen. (Methode 2.)

Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, von dem die van der Waalssche Gleichung einen Spezialfall darstellt, ist das Ver-

hältnis $\frac{v}{v_\varkappa}$ für gleiche reduzierte Temperaturen $\frac{T}{T_\varkappa}$ und gleiche reduzierte Drucke, die aber bei flüssigen Körpern keine Rolle spielen, gleich. Nun gilt das Theorem nicht allgemein, immerhin aber für chemisch ähnliche Stoffe ganz gut und auch darüber hinaus oft noch einigermaßen[15]). Es hat sich nun gezeigt, daß häufig die Siedetemperaturen, d. h. die Temperaturen mit dem Dampfdruck 1 Atmosphäre übereinstimmende Temperaturen sind, und zwar etwa $^2/_3$ der kritischen[16], [17]). Das gilt z. B. für organische Stoffe, aber auch für gasförmige Elemente (N_2, O_2, Kr, X), und zwar mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz.

Auch die Schmelztemperaturen[17]) scheinen übereinstimmende zu sein, und zwar etwa $^2/_3$ der Siedetemperaturen, doch sind die Abweichungen hier teilweise sehr groß, besonders bei vielen Elementen.

Lorenz hat nun untersucht, inwieweit auch die zugehörigen Volumina korrespondierende sind, er findet[17]) bei Ar, O_2, N_2, CO_2 und organischen Substanzen im Mittel

$$\frac{v_\varkappa}{v_{\text{Siedep.}}} \sim 2{,}66.$$

Beim Schmelzpunkt[17]) ist für eine Reihe organischer Substanzen, dann für Brom, Schwefelkohlenstoff und Stoffe vom Typ der Zinnhalogenide

$$\frac{v_{\text{Siedep.}}}{v_{\text{Schmelzp.}}} = 1{,}17$$

mit Schwankungen von 10 % (außer Propionsäure).

Beim absoluten Nullpunkt sollte nach der van der Waalsschen Formel $v_0 = b = \frac{v_\varkappa}{3}$ sein, doch ist schon nach der Ableitung dort ein Abnehmen von b zu erwarten. Wenn man im Nullpunkt tetraedrische Packung der ruhenden Moleküle (dichteste Kugelpackung) annimmt, so wäre

$$v_0 = \frac{8}{\sqrt{2}} N r^3 = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} N = 1{,}344 \frac{4\pi r^3}{3} N \qquad (11)$$

oder $v_\varkappa = 8{,}88 v_0$. Tatsächlich findet man durch Extrapolation[18]) $v_\varkappa = 3{,}5 - 4 v_0$, für O_2 2,37, N_2 2,80 (bei Nernst l. c. S. 247). Diese Werte von $v_\varkappa$ sind direkt $\left(\text{nicht aus } \frac{RT_\varkappa}{p_\varkappa}\right)$ bestimmt und es ist nach dem früher Besprochenen anzunehmen, daß $v_\varkappa$ in Wirklichkeit kleiner ist als $12 \frac{4\pi r^3}{3} N$.

Nach der Wohlschen Zustandsgleichung wird, wenn man sie soweit extrapolieren dürfte,

$$v_0 = b = \frac{v_x}{4}, \tag{12}$$

was mit dem experimentellen Befund gut übereinstimmt, nicht aber mit der tetraedrischen Lagerung.

Über den Zusammenhang des Molekularvolumens mit der chemischen Konstitution ist schon sehr viel geschrieben worden. Kopp[19]) hat gezeigt, daß man die Molekularvolumina in Annäherung additiv aufbauen kann, allerdings beschränkt er sich auf organische Verbindungen, in welchen ja verhältnismäßig wenige Atomarten vorkommen und auch die Bindungen nicht sehr verschieden sind. Bei starker Änderung in der Bindung muß man auch dem betreffenden Atom ein anderes Volum zuschreiben. Außerdem aber ergibt sich im allgemeinen eine Größe von etwa 25 cm^3, die man zu den aus der additiven Regel berechneten Werten addieren muß, sie deutet Traube[20]) als die Größe des Kovolumens, des Zwischenraums, der zwischen den Molekeln freibleibt.

Lorenz[21]) hat die Koppschen Beziehungen benützt, um das Molekularvolumen zu berechnen, die die von ihm untersuchten Ionen (§ 12) einnehmen würden, wenn sie selbständig als Flüssigkeit bestehen könnten, indem er vom Molekularvolumen einer „benachbarten" Verbindung die den überschüssigen Bestandteilen nach Kopp zukommenden Räume abzog.

Kauffmann[22]) hat dann versucht, die Koppschen Überlegungen durch genauere Betrachtung konstitutiver Einflüsse zu verfeinern.

Schröder[19]) hat für manche Körper die Molekularvolumina als ganzes Vielfaches von „Steren" angesetzt, die sich zwar von Körper zu Körper ändern sollten, aber so, daß die Zahl der Steren einer Atomart stets dieselbe blieb.

Lorenz[21]) hat dann bei organischen Reihen das Volumen proportional der Atomzahl gefunden, was offenbar daran liegt, daß bei großen Molekülen eine Vergrößerung der Atomzahl die relative Zusammensetzung nicht mehr stark ändert.

Übrigens sei noch erwähnt, daß der Ansatz, das Flüssigkeitsvolum sei von den Molekülen vollständig ausgefüllt, in Verbindung mit der inneren Reibung Loschmidt[23]) zur ersten Berechnung der Molekülzahl und -größe gedient hat.

§ 4. Berechnung aus den Gasisothermen. (Methode 3.)

Schreibt man die van der Waalssche Gleichung in der Form

$$pv = \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v} = RT\left(1 - \frac{a}{RTv} + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \ldots\right),$$

so sieht man, daß man zur Bestimmung von b entweder bis zu dem in $\frac{1}{v}$ quadratischen Glied gehen muß oder wenn man sich auf das lineare beschränken will, zur Trennung des Faktors $b - \frac{a}{RT}$ seine Temperaturabhängigkeit untersuchen, d. h. b und a temperaturkonstant annehmen muß. Zwar kann man den gasförmigen Teil einer Isotherme ganz gut mit festen a, b-Werten darstellen, aber man braucht für verschiedene Temperaturen und für das flüssige Gebiet andere. Wir sehen, daß wir die wirkliche Zustandsgleichung genauer kennen müssen, z. B. mindestens in den Gliedern $\frac{1}{v^2}$ oder in der Temperaturabhängigkeit, um b einwandfrei zu finden.

Die Wohlsche Zustandsgleichung scheint nun das ganze untersuchte Fluidgebiet genügend genau darzustellen. Daraus folgt, daß die Berechnung einer Isotherme nach ihr das gleiche b ergibt wie es aus den kritischen Daten folgt. (Nebenbei bemerkt, liegt die Abweichung gegenüber van der Waals gerade im Glied mit $\frac{1}{b^2}$.)

Andere Untersuchungen verzichten darauf, ein so breites Gebiet darzustellen, wie es diese empirische Darstellung vermag, verlangen dafür aber im Gebiet der mäßig verdünnten Gase wesentlich höhere Genauigkeit in der Temperaturabhängigkeit. Kamerlingh Onnes[24]) hatte zur Charakterisierung der einzelnen Stoffe die „empirische Zustandsgleichung" in der Form eingeführt

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right), \tag{13}$$

$$B = b_0 + \frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2}, \qquad C = C_0 + \frac{C_1}{T} + \ldots$$

B heißt der zweite, C der dritte Virialkoeffizient.

Mit der theoretischen Deutung beschäftigen sich nun mehrere Arbeiten[3, 25]) von Debye, W. Keesom und ihren Schülern. Ohne auf die zeitliche Entwicklung einzugehen, sei die Frage folgendermaßen dargestellt.

Das Prinzipielle der Methode besteht darin, daß die freie Energie mittelst des sogenannten Zustandsintegrals berechnet wird. In diesem wird $e^{-\frac{\text{potentielle Energie}}{RT}}$ über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum integriert. Aus der freien Energie läßt sich ohne weiteres die Zustandsgleichung finden, die dann in die Form (13) gebracht wird. Man muß nun bestimmte Ansätze für die van der Waalsschen Anziehungskräfte machen. Diese werden als elektrische aufgefaßt und da die betrachteten Moleküle keine überschüssigen Ladungen tragen, hebt sich das Glied mit $\frac{1}{r}$ in der Potentialentwicklung heraus. Auch Dipole $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ sind bei diesen Gasen nicht vorhanden, sie verhalten sich wie Quadrupole, d. s. Gebilde, in welchen infolge hoher Symmetrie der Anordnung die positiven und negativen Ladungen sich so weitgehend kompensieren, daß die Entwicklung mit $\frac{1}{r^3}$ beginnt. Da aber der Koeffizient eine Kugelfunktion ist, folgt, daß die Kraft im Mittel über alle Orientierungen 0 wird.

Daß zwei Moleküle doch Kräfte aufeinander ausüben, kann zwei Gründe haben: Erstens induziert das Feld eines Moleküls in jedem Moment in dem Nachbarmolekül „freie Ladungen", d. h. deformiert es zu einem Dipol, und diese Deformation ändert sich bei der Drehung mit, so daß ihr Vorzeichen ebenfalls wechselt, wenn das Feld des ersten Moleküls infolge der Wärmerotation dies tut. Die gegenseitige potentielle Energie ist dann im Mittel von Null verschieden, unabhängig von der Temperatur. Zweitens werden sich die Moleküle gegenseitig zu richten trachten, und zwar nach dem Boltzmannschen e-Satz so, daß die potentielle Energie möglichst klein, also die Wirkung anziehend ist, ganz ähnlich wie es z. B. beim Magnetismus liegt. Die Wärmebewegung sucht diesem Richteffekt entgegenzuwirken, der bei hoher Temperatur verschwinden muß.

Debye meint nun, daß er auch bei normaler Temperatur keine sehr große Rolle spielt. Gestützt auf die von Onnes berechnete mittlere empirische Zustandsgleichung[5]) gibt er an, daß das wahre b um den Faktor 0,942 kleiner sei als das van der Waalssche. Keesom sucht die Frage dadurch zu beantworten, daß er den zweiten Virialkoeffizienten B durch eine Reihe von 14 Gliedern darstellt, diese Reihe mit den experimentellen Zahlen vergleicht und so die individuellen Konstanten ermittelt. Er glaubt zeigen zu können, daß bei

mittleren Temperaturen die Richtwirkung überwiegt und lehnt Debyes Argumentation deshalb ab, weil die mittlere Zustandsgleichung für solche Zwecke zu wenig genau sei. Mir scheint Keesom deshalb im Recht zu sein, weil die Richttheorie zu einem van der Waalsschen Kohäsionsdruck führt, dessen Entwicklung mit $\frac{a}{T}$ beginnt, wie es die empirischen Gleichungen von Berthelot und Wohl verlangen, während nach Debye derselbe in erster Näherung konstant ist (siehe Nernst[5]). Nun wendet Debye gegen Keesom ein, daß die Rechnungsgenauigkeit weitergetrieben wird, als bei der rohen Annahme elastischer Moleküle zulässig ist. F. Zwicky hat diese Frage an Edelgasen, wo infolge der Einatomigkeit $\left(\text{spez. Wärme } \frac{3}{2} R\right)$ ein Richteffekt nicht angenommen wird, untersucht. Bei He macht sich die Tatsache, daß b mit steigender Temperatur abnimmt (näheres Herankommen der schnelleren Moleküle) durch das Auftreten eines Maximums von B bemerkbar. Am besten läßt sich der Verlauf durch ein Abstoßungsgesetz mit $\frac{1}{r^9}$ darstellen. Für den scheinbaren Halbmesser von He ergibt sich $1{,}39 \cdot 10^{-8}$ cm für tiefe Temperaturen, bei etwa 20°C ist er nur mehr 0,81 hiervon. Jedenfalls wird man in den Keesomschen Rechnungen diese Tatsache berücksichtigen müssen.

Wenn wir die Methoden zusammenfassend beurteilen, ist zu sagen: Für chemisch ähnliche Stoffe mit nicht zu verschiedener kritischer Temperatur liefern die kritischen Daten wohl in ihrem gegenseitigen Verhältnis richtige Werte, während ein gemeinsamer Zahlenfaktor noch unbestimmt ist. Die Zahlen sind Wirkungssphären für die gegenseitige Wirkung gleicher Moleküle. Für die Grenzvolumina gilt ähnliches, doch werden sich für große organische Moleküle im allgemeinen wohl die Wirkungssphären den wahren Raumerfüllungen nähern. Die Keesomsche Methode wird zu einwandfreien Werten (Wirkungssphären) führen, sobald die Abstoßungskräfte genauer zu berechnen sind.

§ 5. Kristallbau.

Schon vor der Laueschen Entdeckung war der Gitteraufbau der Kristalle lange vermutet worden. Von diesem Standpunkt aus hatten Barlow und Pope[26]) versucht, die geometrischen Verhältnisse durch die Annahme zu erklären, die Kristalle seien dichteste Packungen von Atomen, die letzteren als unzusammendrückbare, aber deformierbare Körper gefaßt. Es kam ihnen mehr auf das geometrisch-chemische

Verhalten an; dieses zu erklären, meinten sie, das Volumen sei im wesentlichen proportional zur Valenz, gleichwertige Stoffe in derselben Verbindung nehmen stets nahe gleiche Volumteile ein, die sich aber (für alle beteiligten Stoffe proportional) von Verbindung zu Verbindung ändern. Sie haben sich sehr viel mit organischen Verbindungen, bei anorganischen nur mit den Kristallformen, nicht mit dem Molvolum befaßt.

a) (Methode 4). Vom Standpunkt der durch Laues und seine eigenen Untersuchungen eingeleiteten Kenntnis der Kristallstruktur hat dann W. B. Bragg[27]) das Problem wieder angegriffen. Er faßt die Kristalle als aus dicht gepackten Kugeln bestehend auf. (Nicht wie bei Barlow und Pope dichteste Packung unter Druck), wobei also jede Kugel mehrere ihrer Nachbarn berührt. Die Abstände der Gitterpunkte sind daher als Summe der Radien zweier Kugeln darzustellen. Bei Salzen, in welchen die Ionen einfach sind, ist ganz klar, wie das gemeint ist, bei $CaCO_3$ hingegen z. B. berühren sich nur Ca und O einerseits, C und O andererseits, nicht aber Ca und C. Die Grundbedingung dafür, daß die Annahme durchführbar ist, besteht darin, daß die Atomabstände (nicht die Molekularvolumina!) additiv sind, d. h. daß z. B. für diese Abstände gilt

$$NaCl - KCl = NaJ - KJ = NaNO_3 - KNO_3.$$

Sieht man daraufhin das Material an, so zeigt sich im großen Ganzen die Behauptung recht gut erfüllt, allerdings ist überall ein ganz systematischer Gang vorhanden. Bragg selbst ist sich dessen auch wohl bewußt, er hebt hervor, daß die Größe seiner Zahlen von der Ladung und von den andern Komponenten der Verbindung abzuhängen scheint und will (wenigstens in der ersten Hälfte seiner Arbeit) den Zahlen keine andere Bedeutung zumessen, als sie ihrer Herkunft nach haben, als Radien von „Wirkungssphären", die addiert den ungefähren Abstand der Gitterpunkte angeben. (Manche der folgenden Arbeiten haben diesen vorsichtigen Standpunkt nicht geteilt.) Mit dieser Einschränkung gilt die Regel mit einer vom theoretischen Standpunkt eigentlich überraschenden Genauigkeit. Im allgemeinen ergeben sich in Braggs Tabellen Abweichungen bis etwa 5 Proz. für Salze, doch sind sie, wenn die wahre Größe der Komponenten sehr verschieden ist, wie bei LiJ (2,90 berechnet gegen 3,15 beobachtet), AgJ[28]), NaJ sehr beträchtlich. Andererseits ist überraschend, daß die Abstände von Anion und Kation bei Salzen, die in zwei Formen kristallieren, entsprechend der Additivitätsbedingung fast gleich sind, was z. B. bei NH_4Br genau, bei NH_4Cl fast genau zutrifft[29]), während die Ab-

stände der Kationen untereinander natürlich in beiden Fällen sehr verschieden sind. Ferner lassen sich die Abstände des Kations und der außen liegenden Bausteine eines Radikals aus den „Radien" dieser Bausteine bei selbständigem Auftreten bestimmen. So ist der Abstand $Ca—O$ nahe gleich in CaO und $CaCO_3$, von K und CN in KCN und $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Hg(CN)_4$, $K_2Cd(CN)_4$ [30]). Auch die Abstände innerhalb eines Radikals (z. B. CO_3) scheinen von den andern Ionen ziemlich unabhängig zu sein [31]). All dies beruht nur auf der Additivitätsbeziehung, man kommt mit Differenz für Ionen gleichen, mit Summen für Ionen verschiedenen Zeichens aus. Um nun Absolutwerte zu bekommen, zieht Bragg die Gitterabstände in den betreffenden Elementen heran, indem er annimmt, daß der Abstand der Atommittelpunkte etwa im Eisengitter gleich dem Durchmesser der Wirkungssphäre des Eisenions, der Abstand im Diamantgitter gleich dem Durchmesser des C in CO_3 sei. Er bekommt hierbei Zahlen, wie sie in der Tabelle angegeben sind (diese stehen mit dem obigen Ansatz in Einklang). Die genaue Durchsicht seiner Tabellen zeigt aber, daß bei den leichtesten Metallen (bis zu Al) die Abstände durchwegs wesentlich kleiner sind als nach der Rechnung zu erwarten, bei Eisen wesentlich größer. Ferner findet er so das unwahrscheinliche Resultat, daß $K^+ = 2{,}07$, $Cl^- = 1{,}05$ wird, obgleich beide gleiche Elektronenhüllen haben, die bei K^+ unter der Wirkung einer anziehenden positiven Überschußladung, bei Cl^- unter der einer abstoßenden negativen stehen. Bragg ist sich dieser Tatsache auch voll bewußt*) und will seine Zahlen eben nur als Rechengrößen für die Wirkungssphären ansehen, während Davey [32]) weiter zu gehen versucht und $K^+ = Cl^-$, $Rb^+ = Br^-$ usw. ansetzt. Für den Zweck, Anhaltspunkte über die Kristallstruktur zu liefern, braucht man aber gar keine Absolutwerte, sondern kommt, wie erwähnt, mit Differenzen bzw. Summen, allerdings mit einer gleich zu erwähnenden kleinen Einschränkung aus, wogegen man die Elemente besser wegläßt und die Verschiedenartigkeit der Ionen (Ladung) mehr berücksichtigt als dies Bragg getan hat (man sehe etwa den kleinen Abstand $Br—O$ in $NaBrO_3$ [34]))**). Die vorhin erwähnte

*) Er meint übrigens, daß die Größe der Wirkungssphäre für negative Ionen des gleichen Baus mit abnehmender Ladung einem Grenzwert zustrebe. Pease [33]) schreibt allen Ionen gleichen Baus dieselbe Größe zu.

**) Man kann nicht etwa aus den drei Gleichungen $Na + Br = 2{,}97$ ($NaBr$), $Br + O = 1{,}54$, $Na + O = 2{,}36$ ($NaBrO_3$) unter Identifizierung des Br in $NaBr$ und $NaBrO_3$ die Größen einzeln ausrechnen, weil man dann zu noch kleineren Werten für Br und besonders O und zu noch größeren für Na als Bragg kommen würde.

Einschränkung für die Wahl der Absolutwerte besteht darin, daß nicht alle möglichen Werte mit der Art der Kugelpackung verträglich sind; so lehrt eine einfache geometrische Überlegung, daß beim Aufbau eines Gitters vom $NaCl$ Typus aus zwei Arten von Kugeln der Radius der kleineren Kugeln nicht kleiner als $\sqrt{2} - 1 = 0{,}4142$ vom Radius der größeren sein darf, weil sich sonst schon je zwei gegenüberliegende große Kugeln berühren. Dieser Bedingung widersprechen aber die Braggschen Zahlen bei NaF und KF, weil die Kationen zu groß gewählt sind. Die Braggschen Rechnungen sind dann in bezug auf das Zahlenmaterial noch verbessert worden[35].

In einer Arbeit, die ungefähr gleichzeitig mit der Braggschen erschienen ist, untersuchen Fajans und Grimm[38]) die Frage unter Beschränkung auf die Alkalihalogenide wesentlich genauer; sie benützen die neuesten Dichtemessungen und untersuchen die Gitterabstände mit einer Genauigkeit von etwa 1 Promille.

Es zeigt sich die Additivität der Molekularvolumina nicht erfüllt, sondern die Differenz zwischen zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion wächst mit der Größe desselben. Dagegen gilt eine andere lineare Beziehung der Form

$$NaCl - 1{,}130\,KCl = NaBr - 1{,}130\,KBr = \ldots,$$

während Additivität der Molekularvolumina $NaCl - KCl = NaBr - KBr =$ erfordert hätte. Sieht man die Sache nun vom Standpunkt der Kugelpackung an, so gibt sich auch hier ein Gang der Radien der Wirkungssphären mit der Größe des anderen Ions und zwar so, daß die Differenzen abnehmen, wenn das andere Ion größer wird.

b) Methode 4b. Schon vor Bragg hat Landé[36]) in einer kurzen Arbeit den Aufbau der Kristalle durch Kugelpackungen vorgenommen. Die Absolutgrößen bestimmt er dadurch, daß er annimmt, beim LiJ werde der Abstand in der soeben besprochenen Weise durch die Berührung gegenüberliegender Jodionen bestimmt, denen gegenüber das sehr kleine Li keine Rolle spielt (dieses wäre also nicht durch Berührung gehalten!).

c) Methode 5. Ähnlich ist Günther-Schulze[37]) bei der Untersuchung des Permutitvolumens vorgegangen. Permutit ist ein künstlich hergestelltes, kompliziert zusammengesetztes Silikat, in welchem der Austausch der Kationen sich häufig in kontinuierlicher Weise willkürlich vornehmen läßt. Dabei zeigt sich, daß das Volumen des Permutits sich linear mit der ausgetauschten Menge ändert. Das wird man natürlich so deuten, daß das Volumen aller andern Bestandteile

ungeändert bleibt und nur das Volumen des einen Kations durch das des andern ersetzt wird. Man erhält so Differenzen der Molekularvolumina der Kationen. (Um das mit der im vorigen besprochenen Additivität der Radien zu vereinbaren, muß man wohl annehmen, daß das übrige Molekül sehr groß ist gegenüber dem Kation und daß kein regelrechter Kristallaufbau vorhanden ist.) Um Absolutwerte zu bekommen, sieht Günther-Schulze den von Fe^{+++} oder Mn^{++} eingenommenen Raum als vernachlässigbar an, rechnet daraus den des Anions und daraus die in der Tabelle verzeichneten Absolutwerte der Kationen.

d) Methode 6. Zur theoretischen Untersuchung haben Fajans und Herzfeld[39]) die Bornschen elektrostatischen Gitterkräfte für den $NaCl$-Typus herangezogen. Die Kristallabstände sind danach dadurch bedingt, daß die Anziehungskräfte der Überschußladungen kompensiert werden durch die Abstoßungskräfte, die von der Struktur der Ionen herrühren. Die Abstoßungskräfte werden desto stärker, je größer die Ionen sind (d. h. je mehr jedes Ion von einer Kugel abweicht, vom andern aus gesehen). Die ursprüngliche Bornsche Theorie wird dadurch zu verfeinern versucht, daß nicht nur die Abstoßungskräfte der „Neutralkuben" aufeinander $\left(\text{Potential} \sim \frac{1}{r^9}\right)$, sondern auch die Abstoßung des „Neutralkubus" des Anions auf die positive Überschußladung des Kations und die Anziehung des „Neutralkubus" des Kations auf die negative Überschußladung des Anions $\left(\text{Potential} \sim \frac{1}{r^5}\right)$ berücksichtigt werden. Die letztere Vorzeichenverschiedenheit hat zur Folge, daß die Größe des Anions auf den Gitterabstand von größerem Einfluß ist als die des Kations. Diskussion der resultierenden Gleichung ergibt, daß für ein Gebiet, wo

$$0{,}91 < \frac{\text{Anionengröße } a}{\text{Kationengröße } k} < 1{,}6$$

erfüllt ist, die Additivität auf weniger als ein halbes Promille gilt, aber infolge des verschieden starken Einflusses von Anion und Kation nicht für deren wahre Größe selbst, sondern nach der Formel

$$r = 2{,}2854\,a + 1{,}2124\,k.$$

Liegen die Größen außerhalb des oben bezeichneten Bereiches, so treten Abweichungen von der Additivität auf, die den Verlauf der experimentellen Resultate erklären.

Die 6 Salze *NaCl*, *NaBr*, *NaJ* und die entsprechenden Kaliumsalze ließen sich durch geeignete Wahl der 5 Größen von *Na*, *K*, *Cl*, *Br*, *J* vollkommen, die entsprechenden *Rb*-Salze und *NaF* sowie *KF* durch die Größen von *Rb* und *F* halbwegs darstellen.

Grimm[40]) hat dann die entsprechenden Rechnungen für zweiwertige Ionen durchgeführt und die „wahren Größen" derselben berechnet (siehe Tabelle).

Er hat auch für die Fälle, wo eine exakte Rechnung nicht möglich ist, Schätzungen durchgeführt. Mit seinen Werten hat er dann die Abhängigkeit des Radius von der Stellung im periodischen System übersichtlich dargestellt und besonders auf den geringen Unterschied zwischen Gebilden der *Ar*- und *Kr*-Schale hingewiesen.

Um zu sehen, ob die spezielle Annahme der Ruhe in den Würfelecken die Resultate wesentlich beeinflußt, hat Schwendenwein[41]) Rechnungen nach der gleichen Methode für ein anderes Ionenmodell[42]) durchgeführt (siehe Tabelle), in welchem je zwei Elektronen auf 4 Kreisbahnen sich bewegen, deren Orientierung Würfelsymmetrie aufweist.

Um das in diesem Abschnitt Behandelte kritisch zusammenzufassen, ist zu sagen, daß man nach der Braggschen Methode Differenzen, bzw. Summen der Radien von Ionen-Wirkungssphären erhält, die für die verschiedenen Verbindungen mit Ausnahme extremer Fälle auf etwa 5 Proz. konstant sind, die Braggschen Absolutwerte aber willkürlich sind. Für die Abschätzung von Raumgitterverhältnissen eignen sie sich gut, wenn man die verschiedenen Bindungsarten unterscheidet, also die Zahlen auf die Elemente nicht überträgt*).

Was die elektrostatische Theorie betrifft, so ist in der Einleitung schon darüber gesprochen worden; die Reihenfolge und Abstufung der Ionengrößen (auch beim Vergleich der verschiedenwertigen Ionen) scheinen sicher, die Absolutwerte dagegen nicht. Eine scharfe Prüfung der Theorie hätte darin bestanden, daß sie die Abstoßungskoeffizienten auch im Fall der *CsCl*-Struktur, in welcher die Würfel Ecke gegen Ecke stehen, richtig geliefert hätte. Unveröffentlichte Rechnungen des Verfassers haben aber gezeigt, daß sich bei der Berechnung des *Cs*-Ions aus *CsCl*, *CsBr*, *CsJ* ein starker Gang zeigt, der allerdings vielleicht auf Deformation der hier besonders nahe aneinander sitzenden Ionen geschoben werden könnte.

*) Anm. b. d. Korr. s. K. Fajans, Naturwiss. 11, 167, 1923.

III. Dynamische (Reibungs-) Methoden.

A. In Gasen.

§ 6. Durchgang von Elektronen (Methode 7).

Der Durchgang von Elektronen durch Gase ist zuerst besonders von Lenard[43]) ausführlich untersucht worden. Hierbei stellte sich heraus, daß schnelle Strahlen von den Atomen viel weniger beeinflußt werden, als man nach der Auffassung der letzteren als undurchdringliche Kugeln erwarten sollte, und das führte Lenard zu dem Schluß, daß im größten Teil des Innern der Atome die Kraftfelder relativ schwach, die Atome also aus sehr kleinen Kraftzentren (Dynamiden) aufgebaut seien, welche Annahme nach ihrer Präzisierung durch Rutherford ja jetzt allgemein anerkannt wird. Will man die (schwächeren) Kraftfelder untersuchen, die an der Oberfläche eines Atoms usw. herrschen, so muß man sich weniger energiereicher, also langsamerer Elektronen bedienen und andererseits erscheinen diese letzteren wegen ihrer Kleinheit und bekannten Feldbeschaffenheit, besonders geeignet, um feinere Aussagen machen zu können. Lenard hat gezeigt, daß für diese langsameren Elektronen die Diffusion erstaunlicherweise keine bemerkbare Rolle spielt. Unter Diffusion versteht er eine verhältnismäßig geringe Ablenkung des Elektrons aus seiner Bahn ohne sonstige starke Geschwindigkeitsänderungen, so daß ein „diffuser" Strahl ein Bündel um die ursprüngliche Richtung ergäbe.

Die Wirkungen, die wesentlich sind, können wir mit Einschluß der Resultate neuerer Untersuchungen, besonders von Franck und Hertz, folgendermaßen beschreiben[44, 45, 46, 47]): Ist das durchstrahlte Gas nicht „elektronenaffin" (z. B. Edelgase, H_2, N_2), so ist zu unterscheiden, ob die Energie des Elektrons, die man am bequemsten durch die durchlaufene Spannung mißt, über oder unter einer bestimmten Grenze (Anregungsspannung) liegt. Liegt sie unter der Anregungsspannung, so erfolgt „echte Reflexion" (unechte Absorption nach Lenard) in irgendeiner Richtung, deren Wahrscheinlichkeit durch die ursprüngliche Bewegungsrichtung nicht beeinflußt wird. Hierbei finden Energieverluste statt, die z. B. bei H_2, N_2 einige Prozent, bei Argon aber sehr viel weniger betragen.

Steigt hingegen die Spannung über die Anregungsspannung, so gibt ein Bruchteil der Elektronen Energie in ganz bestimmten, quantenhaft festgelegten Beträgen ab.

Handelt es sich um ein elektronenaffines Gas (O_2, CO_2 usw.), so

tritt auch eine direkte Aufnahme des Elektrons, eventuell unter Zerfall des Moleküls ein, wobei die Bedingungen hierfür noch nicht genauer untersucht sind.

Hat man ein Bündel parallel bewegter Elektronen nahe gleicher Geschwindigkeit, so bewirken alle die erwähnten Effekte gemeinsam ein Herauswerfen der Elektronen aus dem Bündel; man kann durch Messungen der Abnahme der Elektronenzahlen im Bündel den „wirksamen Querschnitt" der getroffenen Moleküle feststellen. Ist der Abfall gegeben durch $I = I_0 e^{-\alpha p x}$ (x in cm, Temperatur 15° C, p Gasdruck im *mm Hg*), so ist der „absorbierende Querschnitt eines Moleküls" $29{,}8\,\alpha \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^2$.

Lenard fand nun schon sehr früh nach dieser Methode [14]), daß die bei großen Elektronenenergien sehr kleinen Querschnitte mit abnehmender Energie immer größer werden, um sich zwischen 100 und 10 Volt konstanten Werten von der Größenordnung der bei Zusammenstößen von Gasmolekülen untereinander maßgebenden (den „gaskinetischen") zu nähern. Seine Schüler [48, 49]) haben dabei zur genaueren Festlegung der Geschwindigkeit dünne Bündel im Magnetfeld angewendet. Die Gasdrucke sind hierbei meist sehr niedrig $\left(\text{Bahnlänge} \sim 10\ \text{cm, Druck} \sim \frac{1}{100}\ \text{mm}\right)$.

Townsend [50]) arbeitet mit weiten Bündeln im Magnetfeld bei höherem Druck (zahlreiche freie Weglängen auf der Bahnstrecke) und untersucht die Verteilung der Elektronen senkrecht zum Bündel.

Das Resultat der Messungen ist in den Tabellen I und II angegeben, wobei zur Umrechnung von den direkt gefundenen Querschnitten auf Radien in I Kreisform angenommen ist, und zwar beziehen sich die Zahlen auf die Elektronengeschwindigkeit, die den größten Querschnitt ergibt. Verfolgt man die Verhältnisse genauer, so zeigt sich für He, Ne, H_2, wo allein die genügenden Daten vorliegen, daß bei sinkender Energie die Querschnitte erst langsam steigen, dann bei wenigen Volt (He 4, Ne 2, H_2 1,1) ein Maximum haben und dann wieder etwas abnehmen (bei H_2 auf die Hälfte für 0,1 V, bei Ne auf 0,75 bei 4 V). Bei Argon ist dies besonders ausgeprägt, es ist für kleine Geschwindigkeiten praktisch durchlässig, was vorderhand noch unerklärlich ist. Schlußfolgerungen auf die Kräfte sind noch nicht gezogen, doch ist der im allgemeinen gegenüber dem gaskinetischen etwas größere Wert des Querschnitts begreiflich.

§ 7. Direkte Bestimmung freier Weglängen von Atomen (Methode 8).

Born[51]) hat eine direkte Methode zur Messung der freien Weglängen in Luft angegeben. Er läßt einen dünnen Strahl von Silberdampfatomen in Luft von einigen $\frac{1}{1000}$ mm Druck eintreten und bestimmt die Abnahme der Zahl der Silberatome mit der durchlaufenen Wegstrecke, die durch die Formel

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

mit der freien Weglänge verknüpft ist.

Die freie Weglänge, d. h. die Strecke, auf der durchschnittlich ein Zusammenstoß erfolgt, erhält man bekanntlich aus folgender Überlegung: Denkt man sich ein Teilchen gegen die ruhend gedachten andern Moleküle mit der Geschwindigkeit u fliegen, so stößt es dann mit einem Molekül zusammen, wenn sein Mittelpunkt von dem des ruhenden einen kleineren Abstand hat als der Summe der Radien entspricht. Man kann also ohne den Effekt zu ändern, das fliegende Teilchen punktförmig und die ruhenden von der Größe $r_1 + r_2$ denken. Sind deren n pro cm^3 vorhanden, so sieht das fliegende Teilchen den Bruchteil $nu\,\pi(r_1 + r_2)^2$ der vor ihm liegenden Fläche auf der von ihm in der Sekunde zu durchlaufenden Strecke mit „Querschnitten" bedeckt und die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde ist daher $nu\,\pi(r_1 + r_2)^2$. Wenn sich auch die ruhend gedachten Moleküle mit der Geschwindigkeit u' bewegen, kommt die mittlere gegenseitige Geschwindigkeit $\sqrt{u^2 + u'^2}$ in Betracht. Die Zahl der Zusammenstöße pro Wegzentimeter des Teilchens oder $\frac{1}{\lambda}$ ist daher

$$\frac{1}{\lambda} = n\pi(r_1 + r_2)^2 \sqrt{1 + \frac{u'^2}{u^2}}\,.$$

Die Schwierigkeit bei den Bornschen Versuchen liegt in der Messung der Zahl der Silberatome, die auf der Bestimmung der auf einem Glimmerplättchen niedergeschlagenen Silbermenge beruht. Sie ergibt bei Silber in Luft

$$r_1 + r_2 \sim 2{,}6\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die Methode ist einwandfrei, wenn die experimentellen Schwierigkeiten überwunden sind.

§ 8. Innere Reibung (Methode 9).

Die älteste Methode zur Bestimmung der freien Weglänge und damit der Molekülgröße beruht auf der Theorie der inneren Reibung der Gase. Der Grundgedanke[52]) ist in vereinfachter Darstellung folgender.

Man denke sich eine Gasschicht zwischen zwei unendlich großen Platten im Abstand δ_0, deren untere ruht, während die obere sich mit der Geschwindigkeit U_0 in ihrer Ebene bewegt. Unter der (bei nicht allzu großen Verdünnungen zutreffenden) Annahme, daß das Gas an den Platten haftet, bewegt es sich dann in parallelen Schichten, deren Geschwindigkeiten oben U_0 beträgt und nach unten zu linear bis zu Null abnimmt. Hierbei übt es auf die bewegte Platte eine bremsende, auf die ruhende eine vorwärtsschiebende Kraft von der Größe $\eta \frac{U_0}{\delta_0} = \eta \frac{dU}{dx}$ pro cm^2 aus. Betrachten wir nun etwa eine im Gas horizontal liegende Fläche von 1 cm^2, so hat das Gas dort die Geschwindigkeit U. Nun treten durch diese Fläche in der Zeiteinheit $\frac{n}{6} u$ Gasmoleküle von unten her, wenn u die thermische mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ist. Diese haben ihren letzten Zusammenstoß im Mittel in einer um λ tieferen Schicht gehabt, besitzen also eine mittlere Horizontalgeschwindigkeit, wie sie dort herrschte, nämlich

$$U - \lambda \frac{\partial U}{\partial x}.$$

Entsprechend kommen von oben ebensoviel Moleküle aus einer schnelleren Schicht mit der mittleren Geschwindigkeit

$$U + \lambda \frac{\partial U}{\partial x},$$

so daß der Transport von Bewegungsgröße von oben nach unten durch die Flächeneinheit pro Sekunde und damit auch die Kraft gegeben ist durch

$$\frac{n}{3} \bar{u} \lambda \frac{\partial U}{\partial x},$$

also der Reibungskoeffizient

$$\eta = \frac{n}{3} \bar{u} \lambda \quad (14), \qquad \lambda = \frac{1}{\pi n (r_1 + r_2)^2}. \qquad (15$$

Diese innere Reibung ist also unabhängig von der Dichte $(n \cdot \lambda)$, welche Voraussage der Theorie sich auch bestätigt hat.

Unsere Rechnung ist nun in zwei Punkten ungenau: erstens ist der Zahlenfaktor nicht richtig, und zwar aus mehreren Gründen. Es ist die Geschwindigkeitsverteilung nicht berücksichtigt, ferner ist die Abweichung vom Maxwellschen Gesetz, d. h. im wesentlichen von der Isotropie der Geschwindigkeitsrichtungen, vernachlässigt[53]), die eben durch den Bewegungsvorgang hervorgerufen wird, und endlich wirkt die ursprüngliche Geschwindigkeit auf die nach dem Stoß noch ein[54]), die Größe und Richtung dieser hängt von der Bewegung vor dem Stoß ab. Will man das alles korrekt berücksichtigen, so werden die Rechnungen sehr kompliziert und das Resultat hängt von den genaueren Gesetzen ab, nach welchen die Moleküle sich gegenseitig beeinflussen. Ohne größere Schwierigkeiten gelingt die Rechnung nur in dem Fall, daß die Abstoßung zwischen zwei Molekülen umgekehrt mit der fünften Potenz des Abstandes geht, und diesen Fall hat schon Maxwell[55]) erledigt, die so resultierende Temperaturabhängigkeit (s. später) stimmt aber nicht mit der Erfahrung. Die allgemeinen Reihenentwicklungen hat dann Hilbert[56]) mehr vom prinzipiellen Standpunkt, Enskog[57]) durch direkte Ausrechnung behandelt. Spezielle Rechnungen für verschiedene Fälle hat besonders Chapman[58]) durchgeführt, und zwar erstens für Moleküle, die aufeinander wie harte elastische Kugeln wirken, womit sich schon Boltzmann viel befaßt hat, zweitens für solche, die außerdem mit Anziehungskräften begabt sind, drittens für den oben erwähnten von Maxwell behandelten Fall. Für starre Moleküle gibt er (abgesehen von dem gleich zu besprechenden Sutherlandschen Temperaturfaktor)

$$r^2 = \sqrt{\frac{TM}{\eta}}\, 0{,}664 \cdot 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2.$$

Die Annahme der Anziehungskräfte hängt mit dem zweiten zu behandelnden Punkt zusammen, nämlich der Temperaturabhängigkeit. Wäre die freie Weglänge temperaturunabhängig, so wäre η proportional $\bar{u} \sim \sqrt{T}$, tatsächlich nimmt η aber stärker mit T zu, das heißt auch die freie Weglänge nimmt bei steigender Temperatur zu. Das hat Sutherland[59]) auf die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zurückgeführt. Man sieht leicht ein, daß zwei Moleküle, die sonst aneinander ungestört vorbeifliegen würden, durch die Anziehungskräfte zum Zusammenstoß geführt werden, und zwar desto leichter (d. h. aus desto größerer Entfernung), je kleiner ihre Geschwindigkeit, also die Temperatur ist. Es nimmt also die Zahl der Zusammenstöße mit steigender Temperatur ab. Sutherland findet

$$\lambda = \frac{\lambda_\infty}{1 + \frac{C}{T}} \,. \tag{16}$$

Die Größe C hängt von den Anziehungskräften, den van der Waalsschen Kräften, ab und ist nach Chapman proportional der Arbeit, die man beim Heranführen zweier Moleküle bis zur Berührung erhält. Debye[8]) hat C auch hieraus mit ganz gutem Erfolg berechnet. Die Sutherlandsche Formel stimmt mit der Erfahrung befriedigend überein.

Bei der Sutherlandschen Ableitung ist von Zusammenstößen der angezogenen Moleküle mit dritten während des Heranfliegens abgesehen. Eine andere Formel leitet Reinganum[60]) aus dem Gedankengang ab, daß die Anziehungskräfte Schwarmbildung hervorrufen, so daß in der Nähe eines Moleküls die mittlere Dichte der anderen nicht n, sondern $ne^{+\frac{C}{T}}$ ist. Nun kommt die e-Potenz in analogen Fällen dadurch zustande, daß einzelne Moleküle ausnehmend lange an dem Ort hohen Potentials bleiben, wenn sie dort zufällig durch einen Zusammenstoß sehr kleine Geschwindigkeit bekommen, und einen sehr großen Beitrag zur mittleren Dichte liefern. Mir scheint es nun zweifelhaft, ob diese auch zur inneren Reibung entsprechend beitragen (weil sie in ihrer Bewegung gar nicht durch Zusammenstoß mit einem dritten, sondern durch die Anziehungskräfte zur Umkehr gezwungen werden), so daß mir die Anwendung der Formel auf die innere Reibung nicht sicher ist. Chapman hat jedenfalls Sutherlands Formel bestätigt. Die Bestimmung der freien Weglänge gibt hier ebenso wie bei den Elektronen direkt die mittleren Querschnitte, aus denen man nur bei einatomigen Gasen Radien rechnen darf. Rankine[61]) hat angenommen, daß bei mehratomigen die Resultate von Chapman, die sich nur auf Kugeln beziehen, gültig bleiben, wenn man mittlere Querschnitte einsetzt. Er sucht solche für verschiedene Molekülmodelle zu rechnen, indem er annimmt, daß z. B. die zweiatomigen Elemente als Ellipsoidform anzunähern sind, deren Volumina gleich dem doppelten Volum des entsprechenden Edelgasatoms sind, während die Abstände der Atommittelpunkte aus dem entsprechenden Ionenabstand im Kristall berechnet werden. Das Resultat stimmt gut mit den Messungen, obgleich die Annahmen sehr unwahrscheinlich sind.

Jedenfalls ist auch hier die Annahme der starren Kugel wie bei der Zustandsgleichung nur eine erste Näherung. In der Tabelle II finden sich die Querschnitte nach den neuesten Messungen[62]), in I auch die Radien, die bei mehratomigen ebenso wie bei einatomigen unter der Annahme kreisförmigen Querschnitts gerechnet sind.

Tabelle I.
Radien in 10^{-8} cm (Å.-E.)
Moleküle.

Methode	Nr.	He	Ne	Ar	Kr	X	Hg	H_2	N_2	O_2
$\frac{1}{8}\frac{RT_K}{p_K}=b$ nach van der Waals	1	1,15 1,321		1,43 1,437	1,57	1,71	1,186	1,380	1,573	1,453
$\frac{1}{15}\frac{RT_K}{p_K}=b$ nach Wohl		1,071		1,165	1,27	1,39	0,962	1,119	1,276	1,178
Tetraedrische Lagerung im flüssigen Zustand	2	$3{,}17_{-271,5}$		$3{,}20_{-189}$	$3{,}55_{-146}$	$3{,}51_{-102}$	$2{,}58_{-39}$	$3{,}15_{-258}$	$3{,}35_{-202}$	$3{,}08_{-227}$
Gasisotherme	3	1,39 (0°) 1,12 (293°)		1,21 (0°)				1,16	1,49	1,325
Bewegung langsamer Elektronen	7	1,41	1,275	2,77				2,04	1,75	
Innere Reibung	9		1,17	1,43	1,59	1,75	1,78 1,82	1,088	1,58	1,48
Molekularrefraktion	19	0,741	0,922	1,48	1,666	2,002		0,929	1,20	1,169
Diamagnetismus	20						0,55	1,46	0,76	0,65
Abstand aus dem Trägheitsmoment: Bandenspektren	22							2×<0,25		2×<0,56
Abstand aus dem Trägheitsmoment: Chem. Konstante	25,24 23							2×<0,26 2×<0,18	2×<0,97	2×<0,77 2×<1,35
Dipolabstand										

Moleküle.

Methode	Nr.	Cl_2	Br_2	J_2	$(CN)_2$	HF	HCl	HBr	CO	CO_2	H_2O
$\frac{1}{8}\frac{RT_K}{p_K}=b$ nach van der Waals	1	1,654			1,893		1,590		2,276	1,614	1,443
$\frac{1}{15}\frac{RT_K}{p_K}=b$ nach Wohl		1,341			1,545		1,290		1,844	1,309	1,170
Tetraedrische Lagerung im flüssigen Zustand	2	$3{,}68_{-80}$	$3{,}90_{-4}$			$2{,}84_{+13}$	$3{,}31_{-83}$	$3{,}52_{-65}$	$3{,}37_{-205}$	$3{,}65_{-34}$	$2{,}74_{+4}$
Gasisotherme	3										
Bewegung langsamer Elektronen	7									1,83	
Innere Reibung	9	1,85	2,02	2,23	2,04						1,36
Molekularrefraktion	19	1,647	1,859				1,368	1,517			1,130
Diamagnetismus	20	0,92									
Abstand aus dem Trägheitsmoment: Bandenspektren	22					0,924	1,34 1,276	1,49 1,419	1,14		
Abstand aus dem Trägheitsmoment: Chem. Konstante	25, 24 23								0,94		
Dipolabstand									0,025	0,0075	0,2

Ionen.

	Nr.	Li^+	Na^+	Mg^{++}	K^+	Ca^{++}	Rb^+	Sr^{++}	Cs^+	Ba^{++}	Hg^+
Halber Atomabstand im Metall . . .	4a	1,51	1,86	1,60		1,96					
Salzkristalle: Größe nach Bragg . .	4a	1,55	1,77	1,42	2,07	1,70	2,25	1,95		2,15	
Salzkristalle: Größe nach Landé . .	4b		1,1		1,45		1,65		1,6		
Aus dem Permutitvolumen	5	1,63	1,89	1,46	2,15	1,69	2,37	1,83		2,07	
Wahre Größe: nach dem Würfelmodell	6		0,517	0,39	0,794	0,67	0,914	0,87	1,07?	1,07	
Wahre Größe: nach Landés Modell .	6		0,496		0,948		1,128				
Nach Modellrechnungen	21		0,605								
Aus Röntgenmessungen	18		0,78								
Aus der Molekularrefraktion	19	0,87	0,97	1,00	1,19	1,22	1,31	1,31	1,46	1,50	
Aus der Ionisierungsspannung . . .	14	1,33	1,40	0,93	1,75	1,19	1,73		1,88		0,69
Aus der Hydratationswärme	13	1,49	1,59		2,00	1,91	2,24		2,22		
Aus der Ionenbeweglichkeit: direkt	12	2,26	1,74	2,9	1,17	3,0	1,12	3,0	1,11	2,8	
Aus der Ionenbeweglichkeit: nach Born	12	0,45	0,51		0,67		0,77		0,83		
Aus der Diffusion in *Hg*	11	1,65	1,67		2,08	1,94	2,30	2,26		2,03	

Ionen.

	Nr.	$Ag+$	$Zn++$	$F-$	$O--$	$Cl-$	$S--$	$Br-$	$J-$	$CN-$
Halber Atomabstand im Metall . . .	4a	1,43	1,335							
Salzkristalle: Größe nach Bragg . .	4a	1,78		0,67	0,65	1,05	1,02	1,19	1,40	2,3
Salzkristalle: Größe nach Landé . .	4b			1,2		1,65		1,80	2,05	
Aus dem Permutitvolumen	5	1,78								
Wahre Größe: nach dem Würfelmodell	6			0,75	0,89	0,953		1,021	1,122	
Wahre Größe: nach Landés Modell .	6			0,99		1,232		1,312	1,432	
Nach Modellrechnungen	21			0,875	2,2					
Aus Röntgenmessungen	18					1,46				
Aus der Molekularrefraktion	19	1,37	1,19	0,70		1,37		1,57	1,85	
Aus der Ionisierungsspannung . . .	14	0,95	0,76							
Aus der Hydratationswärme	13					2,13		2,41	2,88	
Aus der Ionenbeweglichkeit: direkt	12	1,43	3,3			1,15		1,12	1,13	
Aus der Ionenbeweglichkeit: nach Born	12	0,57				0,73		0,77; 0,92	0,95	
Aus der Diffusion in Hg	11		0,49							

Tabelle II.

Absorbierender Querschnitt in 10^{-18} cm^2.

	He	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*X*	H_2	N_2	O_2	Cl_2	Br_2	J_2	CN_2	CO_2
Elektronen													
0,5 Volt			20			1130							
						1300	980						
1 „			28			1500^{T}							1050
	550	250	150			1300^{r}	980						
4 „			240			920	1050						
	680	300	810			1370	960						
14 „	450	380	**2480**										
27 „	240	**400**	1350										
36 „	225	360	1250										
Eigenes Molekül		435	648	797	970	372	780	690	1070	1280	1560	1310	870

Bemerkungen zu den Tabellen.

In Tabelle II stehen bei Elektronen unten die Werte von Mayer[48]) und Ramsauer[49]), oben die Werte von Townsend[50]). Die maximalen Querschnitte sind unterstrichen. In der letzten Zeile stehen die Zahlen von Rankine[61]), bei H_2 sind die Rechnungen von Heydweiller[128]) benützt, die nicht nach der Chapmanschen[58]) Theorie umgerechnet sind. Die letztere würde den Querschnitt auf das 1,22fache, r auf das 1,105fache vergrößern.

In Tabelle I sind bei den durch Elektronenbewegung bestimmten Radien die obigen Maximalwerte benutzt, ebenso bei der inneren Reibung, wobei die Moleküle als kugelförmig angenommen sind; für *Hg* steht oben der aus dem flüssigen *Hg* von Jäger[70]) berechnete Wert, unten der nach Günther-Schulze[62]) nach der von Heydweiller[128]) benutzten Formel für den Dampf berechnete. Die Zahlen für die kritischen Größen sind einer Zusammenstellung von A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, Leipzig 1922, entnommen, die Werte für $(CN)_2$, *HCl* und *CO* aus Landolt-Börnstein. Die Zahlen für die Dichte aus Landolt-Börnstein, 4. Aufl., 1912, und zwar bei den tiefsten Temperaturen. Diese sind beigefügt. Die Daten für die Rubrik Gasisotherme sind für *He* und *Ar* die von Zwicky, sonst die von Keesom[25]). Die unter „Chemische Konstante" stehenden Zahlen sind nach Langen[145]) berechnet, wobei die beiden O_2-Werte aus verschiedenen Gleichgewichten stammen, während der obere H_2-Wert aus dem Abfall der spezifischen Wärmen[149, 150]), § 25c, gefunden ist. Unter Bandenspektren stehen in der unteren Zeile nach frdl. brieflicher Mitteilung die neuen Zahlen von Kratzer[143]) aus der Feinstruktur, in der oberen die aus der Stelle maximaler Intensität berechneten[148]). Unter Brechungsindex sind die Radien bei Annahme kugelförmiger Gestalt nach der Formel

$$\frac{4\pi r^3}{3} N = V_{Mol}\frac{n^2-1}{n^2+2} \quad \text{oder} \quad r = 18{,}05 \sqrt[3]{n-1} \text{ Å.-E.}$$

für Gase von 760 mm Druck und 0° C berechnet, und zwar nach St. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen, Braunschweig 1914.

Für die Ionentabelle sind die halben Gitterabstände nach den Angaben im Anhang 3 des Sommerfeldschen Buches[135]) berechnet. Für die anderen Zahlen finden sich die Quellen stets an den betreffenden Stellen angeführt, nur bei der Rubrik Ionisationsspannung sei bemerkt, daß die Größe der letzteren dem Buch von W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Braunschweig 1921, entnommen sind.

Man kann die freie Weglänge auch aus der Wärmeleitung bestimmen, doch wird dies bei mehratomigen Molekülen dadurch verwickelt[63]), daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Energien der Translations- und inneren Freiheitsgrade ausgleichen und damit die verhältnismäßigen Anteile dieser am Wärmetransport nicht theoretisch feststehen. Bei einatomigen Gasen fällt diese Schwierigkeit weg, doch ergibt hier die Wärmeleitung gegenüber der inneren Reibung eben nichts Neues.

Bei den eben besprochenen Erscheinungen handelt es sich um die gegenseitige Bewegung gleicher Moleküle, sie bestimmen also die Wirkungssphären beim Zusammenstoß mit einem gleich beschaffenen Partner. Bei der Diffusion, ebenso wie bei der inneren Reibung von Gemischen zweier Gase dagegen sind auch die Zusammenstöße verschiedener Teilchen maßgebend, und man könnte hieraus prinzipiell eine eventuelle Abhängigkeit der Wirkungssphäre eines Teilchens von der Art des anderen feststellen. Doch ist die Theorie dieser Erscheinungen offenbar so kompliziert[58]), daß bisher solche Rechnungen nicht durchgeführt sind.

Die Probleme der Wanderung großer Elektrizitätsträger im Gas, zu deren Berechnung besonders Lenard[64]) die Formeln ausgebildet hat, wollen wir hier nicht berühren.

B. In Flüssigkeiten.

§ 9. Die Stokessche Formel.

Die im Folgenden beschriebenen Methoden, aus der Bewegung von Teilchen in Flüssigkeiten auf deren Größe zu schließen, beruhen fast alle auf der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes[65]), nach welchem die Kraft, die nötig ist, um einer Kugel vom Radius r in einer Flüssigkeit von der inneren Reibung η die stationäre Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ zu erteilen, gleich ist:

$$6\pi\eta r\mathfrak{v}. \tag{17}$$

Die hydrodynamischen Grundlagen dieser Gleichung hat Weyssenhof[66]) ausführlich diskutiert. Die Bedingungen der „Langsamkeit" usw. sind in den hier vorliegenden Fällen sicher erfüllt. Schwieriger ist die Frage der „Gleitung" zu entscheiden, denn wir kommen dabei auf den Einfluß der diskontinuierlichen Struktur der Flüssigkeit. Bei der Ableitung der Stokesschen Formel ist diese als Kontinuum gedacht, dessen innerste Schicht an der Kugeloberfläche haftet. Nach außen hin nimmt die Geschwindigkeit parallel der Bewegung für große Entfernungen mit $\frac{\cos^2 \vartheta + 1}{r}$ ab.

Betrachten wir nun den Einfluß der diskontinuierlichen Struktur zuerst bei der „ebenen Bewegung" einer reibenden Flüssigkeit. Die Impulsübertragung von den verschieden schnell bewegten Schichten aufeinander erfolgt hier bei einem Kontinuum von einer Schicht zur unmittelbar benachbarten; die Molekularstruktur gestattet dagegen nur größere Sprünge von Molekularabstand, und die Geschwindigkeitsänderung von einem Molekül zum nächsten im Abstand d muß gegeben sein durch $\frac{\partial U}{\partial z} d$, die Impulsübertragung regelt sich hiernach. Wir sehen, daß die Molekularstruktur gleichgültig ist, so lange der Gradient der Geschwindigkeit sich auf Molekularabstände nicht merkbar ändert. Bei Kugeln, die groß gegen die Moleküldimensionen sind, ist das der Fall, hier ist die Geschwindigkeit der Kugeloberfläche praktisch gleich der kontinuierlich-hydrodynamisch berechneten Geschwindigkeit im Abstand des ihr nächsten Flüssigkeitsmolekülmittelpunktes. Anders bei Kugeln, deren Radius von der gleichen Größenordnung ist wie die Molekularabstände. Wäre die Flüssigkeit kontinuierlich, so wäre im Abstand d von der Teilchenoberfläche die Flüssigkeitsgeschwindigkeit schon wesentlich kleiner als an der Oberfläche. Der Ersatz des Kontinuums scheint nun zweierlei zu bewirken (diese Überlegungen sind nur qualitativ [66]), [92])): der endliche Durchmesser des Flüssigkeitsmoleküls ergibt eine schwächere Abnahme der Geschwindigkeit nach außen hin als im kontinuierlichen Fall, also eine Zunahme der Reibung (scheinbare Vergrößerung von r, desto mehr, je größer das Molekül der Flüssigkeit). Andererseits ist nun der Abstand der Oberflächen von Flüssigkeitsmolekül und Teilchen nicht mehr klein gegenüber der Teilchengröße und man wird annehmen dürfen, daß die Geschwindigkeit der nächsten Flüssigkeitsmoleküle kleiner ist als die des Teilchens (Gleitung). Doch findet auch bei der ebenen Strömung ein solches Abgleiten der Wirkungssphären gegeneinander statt und ist, wie oben

beschrieben, in der Festlegung von η schon inbegriffen. Wenn also das Abgleiten der verschiedenen Wirkungssphären von Flüssigkeitsmolekülen und beobachteten Teilchen nicht stärker ist als das der Wirkungssphären der Flüssigkeitsmoleküle untereinander, so würde dieser Effekt den Widerstand nicht vermindern, und man erhielte in der Stokesschen Formel als Radius den der Wirkungssphäre des betrachteten Teilchens gegenüber den Flüssigkeitsmolekülen. Jedenfalls muß nach der experimentell bestätigten Proportionalität der Kraft mit η das Gleiten $\sim \frac{1}{\eta}$ sein.

Im allgemeinen wird sich also infolge des ersten Effekts der Widerstand und damit der Radius des Teilchens als zu groß ergeben, desto mehr, je größer die Flüssigkeitsmoleküle sind. Wie aus dem so errechneten Radius die wahre Größe der Wirkungssphäre zu finden ist, läßt sich noch nicht angeben.

Auf Grund der obigen qualitativen Betrachtungen ergibt sich auch eine Antwort auf eine früher öfters gestellte Frage, die allerdings heute an Aktualität verloren hat. Früher nahm man sehr oft an, daß Teilchen in der Art hydratisiert seien, daß sie eine feste, ihnen zugehörige Wasserhülle besäßen. Das ist nun manchmal als sinnlos[67]) bezeichnet worden, weil das Stokessche Gesetz ohnedies verlange, daß die innerste Wasserschicht fest an der Kugel hafte und daher von dieser nicht noch Hydratwasser zu unterscheiden sei.

Wir sehen nun aber, daß der Einwand nur auf einer unberechtigt strengen Durchführung der Kontinuitätshydrodynamik beruht. In Wirklichkeit würde die innerste Stokessche Molekülschicht schon eine kleinere Geschwindigkeit als das Teilchen haben, außerdem würden eventuell die Flüssigkeitsmoleküle durch gegenseitige Drehung Reibungswärme entwickeln, während Hydratwasser nach dieser alten Auffassung mit dem Teilchen fest verbunden wäre, seine volle Geschwindigkeit hätte und erst außerhalb des hydratisierten Teilchens die erste Stokessche Schicht läge, von der einschließlich an nach außen die Geschwindigkeit abnimmt, so daß sich das ganze hydratisierte Teilchen wirklich wie ein Stück verhielte.

Der erste, der die Formel (17) zur Bestimmung von Moleküldimensionen benutzte (Methode 12), war Jäger[68]), doch sind seine Arbeiten wenig bekannt. Dann hat Einstein[69]) Methode 11 und 12 angegeben, er war sich der Bedenken wohl bewußt und erwartete nur die Größenordnung richtig, genauere Werte nur bei hinreichend großen Teilchen.

§ 10. Innere Reibung von Flüssigkeiten.

A. Theorie der inneren Reibung (Methode 10).

Jäger[70]) hat sich viel mit dieser Frage beschäftigt und sie zuletzt auf folgende Form gebracht. Der Grundgedanke ist wieder der Transport der Bewegungsgröße senkrecht zur Strömung mit einem Mechanismus wie bei den Gasen. Der Transport zwischen zwei Stößen erfolgt aber nicht auf Weglängen von der Größe (15), sondern infolge der dichten Lagerung der Moleküle ist der mittlere räumliche Abstand zwischen zwei Stößen gleich dem mittleren Abstand der Stoßstellen auf dem (kugelförmig gedachten) Molekül, der, wie leicht berechnet, r ist. r ist also die Strecke, um welche die Übertragung der Bewegungsgröße zwischen zwei Stößen erfolgt. Nun braucht man noch die Zahl der Stöße. Um diese zu berechnen, geht Jäger auf den Begriff des inneren Druckes P ein. Da die kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle gleich der der Gasmoleküle ist, wird die enorme Größe des inneren Druckes, der die Anziehungskräfte kompensiert, durch die enorme Zahl der Stöße bedingt; die letztere verhält sich zur Zahl der Stöße in einem Gas wie der innere Druck (neben dem der äußere verschwindet) zum Gesamtdruck.

Zur Berechnung des inneren Druckes endlich dient folgende Überlegung: Bei festgehaltenem Volumen wächst aus dem ebengenannten Grund (Stoßstärke proportional $\sqrt{T}$) der „kinetische Druck" (innerer + äußerer) proportional T, der innere Druck bleibt unverändert, da bei konstantem Volum es auch die Anziehungskräfte bleiben, die Zunahme des äußeren Druckes ist aus Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität zu berechnen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T},$$

das ergibt

$$P = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v T,$$

die quantitative Durchführung der Reibungsrechnung führt zu

$$\eta = \frac{5P}{6{,}39}\sqrt{\frac{M}{RT}}\,r. \tag{14'}$$

Das ergibt für Quecksilber, das den Bedingungen am besten entspricht, $r = 1{,}79$ Å.-E. In den Überlegungen sind die Moleküle streng als

elastische Kugeln betrachtet, was zur spezifischen Wärme $\gamma_v = \frac{3}{2} R$ führen würde, bei der speziellen Berechnung des inneren Druckes sind auch die Anziehungskräfte temperaturunabhängig vorausgesetzt, doch gibt Jäger auch andere schätzungsweise Methoden (z. B. aus der Verdampfung), die zu annähernd demselben Resultat führen. Wie weit man bei der dichten Packung in Wirklichkeit von Stößen reden kann, ist auch unsicher, doch ist vielleicht das Resultat (14') hiervon unabhängig.

B. Erhöhung der inneren Reibung in Lösungen (Methode 11).

Einstein[69]) hat die Frage untersucht, wie sich die innere Reibung einer Flüssigkeit durch in ihr unregelmäßig verteilte starre Kugeln ändert. Wir haben also z. B. eine Strömung in parallelen Schichten zunehmender Geschwindigkeit und haben zu berechnen, um wie viel der Impulstransport senkrecht zur Strömung durch die Anwesenheit der starren Kugeln erhöht wird. Daß dies geschieht, ist ganz klar, da die starre Kugel die höhere Geschwindigkeit, die an ihrem einen Pol herrscht, über ihren ganzen Durchmesser hinweg überträgt, während in ihrer Abwesenheit eine allmähliche Geschwindigkeitsabnahme stattfinden würde.

Das Resultat der Einsteinschen Rechnung ist, daß der Reibungskoeffizient einer Flüssigkeit, in der unregelmäßig (gleich große) Kugeln verstreut sind, die pro cm³ der Flüssigkeit das (sehr kleine) Gesamtvolumen v besitzen, gleich $\eta_0 (1 + 2{,}5\, v)$ ist. Daß das Resultat nur für Kugeln gilt, die groß gegen die Flüssigkeitsmoleküle sind, ergibt sich schon daraus, daß wenn man die Größe der suspendierten Kugel gleich der eines Flüssigkeitsmoleküls nimmt, die innere Reibung überhaupt nicht vermehrt werden darf, während obige Formel doch eine Vermehrung ergibt. Einstein berechnet aus seiner Formel, daß das Volum einer gelösten Zuckermolekel eineinhalb mal so groß ist als der von ihr im kristallisierten Zustand beanspruchte Raum.

§ 11. Diffusion neutraler Teilchen (Methode 12).

a) Allgemeines über Diffusion.

Für die Diffusion gilt die Ficksche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C,$$

wo C die Konzentration bedeutet und $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ist.

Wie man aus Versuchsergebnissen die Diffusionskonstante D bestimmt, interessiert uns hier nicht, sondern nur der Zusammenhang, in dem sie mit der Teilchengröße steht. Diesen Zusammenhang hat ebenfalls Einstein abgeleitet. Bezeichnet man als Beweglichkeit B die Geschwindigkeit, die ein Teilchen unter der Wirkung der Kraft eins erhält (wobei die Geschwindigkeit der Kraft proportional sei), so erhält man für die Diffusion die Gleichungen

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(C\mathfrak{v})$$

(als Kontinuitätsgleichung, die ausdrückt, daß der Überschuß der einüber die austretende Teilchenzahl den Teilcheninhalt eines Volumelements vermehrt) und

$$B \operatorname{grad} \pi = CN\mathfrak{v}$$

als Kraftgleichung, wobei makroskopisch als die CN Moleküle treibende Kraft das Gefälle des osmotischen Drucks, der gleich CRT zu setzen ist, angeschrieben ist. Einsetzen und Vergleich mit der Fickschen Gleichung führt zu

$$D = B\frac{RT}{N},$$

welche Formel an größeren Teilchen, an denen man B durch ihre Fallbewegung direkt messen kann, gut bestätigt ist. Allerdings gelten diese einfachen Betrachtungen nur für neutrale Teilchen, bei Ionen kommen noch elektrische Kräfte neben dem osmotischen Druck hinzu, doch ist es bei diesen zweckmäßiger, direkte Beweglichkeitsmessungen mit Hilfe elektrischer Kräfte vorzunehmen.

Die Bestimmungen der Diffusionskonstante werden nun dadurch zur Auswertung von Teilchengrößen verwertbar, daß man für B die Stokessche Formel ansetzt.

b) Anwendung auf organische Substanzen.

Einstein hat dies (in Kombination mit der Methode 11 zur gleichzeitigen Bestimmung der Loschmidtschen Zahl) für Zucker durchgeführt. Dann hat Herzog [71]) für große Kolloidteilchen, bei denen infolge ihrer Größe die Voraussetzungen als erfüllt anzusehen sind, die Formel angewandt; zudem ist sie ihm nur ein Hilfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung: gegeben sei die Dichte des festen Körpers; beim Lösen zerteile sich z. B. 1 g in gleich große Stücke, dann ist aus der Diffusion auf die ungefähre Größe, bzw. Zahl der Stücke zu schließen. Da es sich hier um die Entscheidung zwischen ganzzahligen Faktoren handelt, ist die

Ungenauigkeit, die z. B. in der Identifizierung von festen Körpervolumen und Volumen der gelösten Teilchen liegt, belanglos. Geht man nun zu kleineren Teilchen über, so wird man keine sehr große Übereinstimmung erwarten dürfen. Dummer[72]) hat eine Reihe organischer Substanzen in anderen gelöst und dabei einen Gang des berechneten Radius mit der Molekülgröße des Lösungsmittels gefunden (d. h. eine Abweichung der Proportionalität des B und $\frac{1}{\eta}$ *). Allerdings liegt dieser Gang überraschenderweise umgekehrt als wir oben vermutet haben, insofern der Widerstand, also die berechnete Größe des Teilchens, mit steigender Größe der Flüssigkeitsmoleküle abnimmt. Letztere wurde gefunden, indem das erste Lösungsmittel in einem anderen nun gelöst diffundierte.

Cohen[72]) hat die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit untersucht und gefunden, daß sie kleiner ist als die von η und zwar so, daß die berechnete Größe des Teilchens zwischen 0^0 und 50^0 um 3 Proz. zunahm. Doch könnte diese Zunahme auch reell sein und auf wirklicher Abstandsvergrößerung mit steigender Temperatur beruhen.

c) Diffusion in Quecksilber gelöster Metalle.

M. v. Wogau[73]) hat gelöste Metalle in Quecksilber diffundieren lassen. Lorenz[74]) hat nach der Formel

$$R = 7{,}23 \cdot 10^{-18} \frac{T}{D\eta} \text{ cm } D \text{ in } \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

hieraus die Radien berechnet, sie sind in der Tabelle enthalten. Beim Vergleich dieser Zahlen mit dem Volumen der Metalle findet er eine Raumerfüllung zwischen 0,77 und 0,45, während der „kubischen Packung" 0,53 entspricht. Daraus schließt er, daß im Amalgam die Alkalimetalle als Atome gemäß der Stokesschen Formel „hydrodynamisch" sich bewegen. Smith[75]) hat dagegen darauf hingewiesen, daß sich für die Alkalien und Erdalkalien einerseits, für die Metalle der Nebenreihen andererseits zwei in sich einheitliche, voneinander aber stark verschiedene Kurven ergeben, wenn man die Diffusionskoeffizienten als Funktion des Atomgewichts aufträgt. Setzt man aber für die ersteren Molekulargewichte von Hydrargyraten[76]) ein (und zwar meist die quecksilberreichsten, die im festen Zustand bekannt sind), so kommt man zu einer einheitlichen Kurve. Andererseits brauchte man sich heute nicht über das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen zu

*) Im wesentlichen ist sie allerdings erfüllt. Variation des η im Verhältnis 1 : 7 läßt $B\eta$ im Verhältnis 1 : 1,5 variieren.

wundern, wenn man annimmt, daß nicht Atome, sondern Ionen diffundieren und daran denkt, daß die Ionen der Haupt- und Nebenreihen verschiedene Außenschale haben.

Ferner haben Beckmann und Liesche[77]) bei den Alkali- und Erdalkalimetallen in Quecksilber zu große Siedepunktserhöhungen gefunden und deuten dies (wie das häufig geschieht) als Verminderung der Menge des freien Lösungsmittels durch Hydragryratbildung. Durch Ansetzen geeigneter Zusammensetzungsformeln derselben (die meist mit den bekannten festen und damit auch den von Smith angenommenen zusammenfallen) gelingt es, für die „wahre molekulare Siedepunktserhöhung" konzentrationsunabhängige Werte zu erhalten. Dieser Ableitung haftet, so wie allen ähnlichen, die Unsicherheit an, daß damit die Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen weiter hinausgeschoben wird als der direkten Beobachtung entspricht, obgleich andererseits zuzugeben ist, daß die Konzentration der Lösungen in einem Bereich liegt, in welchem bei wässerigen Lösungen die Gesetze noch anwendbar wären. Allerdings machen Beckmann und Liesche darauf aufmerksam, daß sich die festen Amalgame bei den betreffenden Temperaturen schon zersetzen, und auch im Dampf hat Eucken[78]) keine Verbindungen nachweisen können, so daß der Beweis aus den Diffusions- und Siedeversuchen nicht ganz zwingend erscheint.

Endlich ist noch die Möglichkeit zu erörtern, daß sich die gelösten Metalle im Ionenzustand befinden. In diesem Fall müßten sich bei Stromdurchgang elektrolytische Effekte ergeben, indem die positiven Ionen sich an der Austrittsstelle des positiven Stromes aus dem Amalgam anreichern. Tatsächlich hat Lewis[79]) und seine Mitarbeiter eine Anreicherung am entgegengesetzten Ende gefunden und sie durch Bildung von hydragryrierten Ionen erklärt, die Quecksilber mit sich führen*) und so scheinbar dort, wo man Alkalianhäufung erwartet, Quecksilberanhäufung geben, ganz analog wie es in wässerigen Lösungen liegt (vielleicht kann man den Effekt auch durch stärkere Dissoziation oder größere Ionenbeweglichkeit von *Hg* gegenüber dem Alkali erklären). So ist jedenfalls bewiesen, daß es im Amalgam Metallionen gibt und wahrscheinlich gemacht, daß sie mit Quecksilber beladen sind; welchen Anteil sie aber an der gewöhnlichen Diffusion haben, ist unbekannt, so lange man ihre Zahl nicht kennt.

Hevesy[80]) hat mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indikatoren

---

*) Und zwar mehr *Hg* mit sich führen müßten als sonst im gleichen Volum reinen Quecksilbers enthalten wäre.

(indem er ein Bleiisotopes anwandte) nachgewiesen, daß Blei in seiner eigenen Schmelze etwa 3 mal schneller diffundiert als das Bleiion in wässeriger Lösung, wenn diese die gleiche Zähigkeit hätte wie das geschmolzene Blei (siehe auch § 12).

§ 12. Ionenbeweglichkeit (Methode 13).

Die Beweglichkeit der Ionen ist sehr ausführlich untersucht worden. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Größe, die nahe gleich der der inneren Reibung des Wassers ist, hatte zuerst Kohlrausch[81]) geschlossen, daß es wesentlich auf die Reibung von Wasser gegen Wasser ankomme. Allerdings ist das nicht genau, sondern der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Beweglichkeit ab. Diese Kohlrauschschen Überlegungen wurden für kleine anorganische Ionen angestellt. Die Frage der Proportionalität mit $\frac{1}{\eta}$ in verschiedenen Lösungsmitteln hat sehr ausführliche Bearbeitung gefunden, besonders hat Walden[82]) bestimmte Elektrolyten in sehr zahlreichen organischen Lösungsmitteln untersucht. Er findet die Beziehung

$$\text{Beweglichkeit} \cdot \eta = \text{konstant}$$

bei Änderungen von η im Verhältnis 1 : 7 innerhalb der Grenzen 1 bis 1,05 erfüllt, nur gerade Wasser bietet bei kleinen Ionen eine Ausnahme, indem die Beweglichkeit hier viel zu groß ausfällt; er deutet dies durch eine feste Solvathülle, die er berechnet.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Schlüsse aus der Stokesschen Formel bei organischen Lösungsmitteln bedeuten würden, daß die Wirkungssphäre des Gelösten vom Lösungsmittel praktisch unabhängig ist.

In bezug auf die Abhängigkeit von η steht also bei organischen Lösungsmitteln der Anwendung der Stokesschen Formel nichts im Wege, wenn man sich entweder mit einer Genauigkeit von 5 Proz. zufrieden gibt oder eine wirkliche Änderung der Größe der Wirkungssphäre gegenüber der Umgebung in diesem Betrag zugibt.

Daß die Beweglichkeit organischer Ionen systematisch mit steigender Atomzahl abnimmt, hat sich schon sehr früh gezeigt[83, 84]), doch machen sich auch konstitutive Einflüsse bemerkbar.

Die zahlenmäßige Anwendung der Stokesschen Formel ist besonders R. Lorenz zu verdanken. In der Besprechung wollen wir mit ihm mehrere Gruppen von Ionen unterscheiden.

A. Große organische Ionen.

Für diese dürften die Voraussetzungen der Stokesschen Formel noch am ehesten erfüllt sein. Aber auch die Größe dieser Ionen errechnet sich nur zu 1,2—4 Å.-E., während sich der Abstand zweier (nicht polymerisierter) Wassermoleküle zu etwa 3 Å.-E. ergibt, derjenige bei Polymerisation noch größer wäre, so daß auch hier die Anwendung der Stokesschen Formel nicht sicher ist.

Nun hat schon Wegscheider[85]) darauf hingewiesen, daß die Beweglichkeit (also nach der Stokesschen Formel auch der Radius) von Ionen gleicher Atomzahl, Größe und Vorzeichen der Ladung nahe gleich sei. Um über die konstitutiven Verschiedenheiten, die doch noch bestehen, wegzukommen, nimmt Lorenz das Mittel der Beweglichkeit über mehrere Ionen und rechnet daraus nach der Formel

$$r = \frac{\nu}{u} 89{,}54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \tag{18}$$

(ν Wertigkeit, u Beweglichkeit in Leitfähigkeitseinheiten bei 25° C) den Radius. (Man beachte, daß u hier nicht die Geschwindigkeit bei der Kraft eins, sondern bei der elektrischen Feldstärke 1 mißt).

Das Resultat der Rechnung ist

a) für einwertige Kationen.

r steigt mit der Atomzahl z und läßt sich gut durch eine lineare Gleichung darstellen

$$r = 89{,}54 \cdot 10^{-8} (0{,}012 + 0{,}00066\, z). \tag{19}$$

Das Eigenvolum steigt also überraschend schnell mit steigender Atomzahl, wenn es als Kugel berechnet würde.

Die „Raumerfüllung“, verglichen mit dem benachbarten Ionenkörper (§ 3), steigt im allgemeinen ebenfalls mit steigender Atomzahl, wenn sie nach der Formel (19) berechnet wird, während die ursprünglichen Zahlen Schwankungen (von 0,32 bis 0,53) ergeben, doch läßt sich auch hier das Steigen erkennen.

b) für einwertige Anionen.

Hier läßt sich im Gegensatz zu Obigem das Beobachtungsmaterial angenähert durch den Ansatz

$$N \frac{4\pi}{3} r^3 = 3{,}83\, z \tag{20}$$

wiedergeben, es steigt also das Volumen proportional z, was viel plausibler ist. Da für das Volumen des benachbarten Ionenkörpers auch hier das Sterengesetz gilt, ist die Raumerfüllung von z unabhängig.

Dieses sehr verschiedene Verhalten von Anionen und Kationen macht es sehr wahrscheinlich, daß die betrachteten Abhängigkeiten von der Atomzahl daran geknüpft sind, daß (worauf Lorenz selbst aufmerksam macht) die Kationen einerseits, die Anionen andererseits eine gewisse Analogie im chemischen Aufbau haben, der Unterschied dürfte eher an diesen chemischen Unterschied zwischen den hier betrachteten Anionen und Kationen als an das Vorzeichen geknüpft sein. Andererseits sind (wenn sonst alles analog ist) die Kationen kleiner als die Anionen[85]. Ferner zeigt sich, daß bei gleicher Atomzahl der nach der Stokesschen Formel berechnete Radius etwas mit steigender Landung sinkt (ein- : zweiwertig = 1 : 0,9). Zur Erklärung ist daran zu erinnern, daß es sich nicht um wahre Teilchengrößen (Raumbeanspruchung), sondern um die Entfernung bis zur Wirkungssphäre des nächsten Wassermoleküls handelt. Da nun zwischen den Ionen und den Wassermolekülen starke elektrostatische Anziehungskräfte bestehen (siehe § 13), ist es klar, daß die zweiwertigen Ionen das Wasser bei gleichen Abstoßungskräften (Atomzahl) näher heranholen werden. Für den Unterschied zwischen Kationen und Anionen kann man darauf verweisen, daß nach Fajans die Hydratationswärme der negativen Ionen größer ist wie die entsprechenden positiven; das ließe das umgekehrte Resultat erwarten, näheres Heranholen und daher größere Beweglichkeit für das Anion. Aber vielleicht spielt hier eine verminderte Gleichung eine Rolle (obgleich diese ja infolge der Proportionalität der Beweglichkeit mit η selbst mit $\frac{1}{\eta}$ gehen müßte).

Endlich hat Lorenz noch Wernersche Komplexsalze untersucht. Für das Verfahren, in diesem Fall die Raumerfüllung zu berechnen, muß auf das Original verwiesen werden. Die Radien sind von der gleichen Größenordnung wie bei entsprechenden organischen Ionen (mit gleich viel Atomen).

B. Einfache Ionen.

Bei der Betrachtung der Beweglichkeiten elementarer Ionen ist schon lange aufgefallen, daß sie eine andere Reihenfolge für die Größen ergeben (nämlich

$$Li^+ > Na^+ > Ag^+ > K^+ \geqq Cl^- > J^- > Br^- > H^+)$$

als es unseren sonstigen Kenntnissen entspricht. Nach der oben erwähnten Deutung Waldens würde dies heißen, daß das kleinere Ion sich mit einer so starken Wasserhülle umgibt, daß es größer wird als das ursprünglich größere.

Born[86]) hat auf Anregung von Lorenz diesen Effekt anders zu

deuten versucht, indem er die Wirksamkeit der elektrischen Kräfte auf größere Entfernung in Ansatz brachte. Zwar hatte auch schon Sutherland[87]) eine elektrische Reibung angenommen und zwar in zweifacher Weise, als Wirkung der Ionen aufeinander (welcher Effekt der Hertzschen Theorie[88]) der Leitfähigkeit zugrunde liegt, aber hier infolge der Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht in Frage kommt) und durch Wirkung auf das Wasser.

Born geht von der Theorie der Dielektrizitätskonstante aus. Diese ist ein Ausdruck der Polarisierbarkeit des Wassers, die von zwei Umständen herrührt: erstens der Entstehung von Dipolen durch das äußere Feld (Deformation des Moleküls, elektrostatische Induktion), zweitens des Richtens der fertig vorhandenen Dipole[89]). Bei den Flüssigkeiten mit hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere beim Wasser, ist der zweite Effekt der weitaus größere. Bewegt sich nun ein geladenes Teilchen durch das System von ungeregelt liegenden Wasserdipolen, so dreht sein Feld die Achsen dieser Dipole auf das Ion hin und zwar desto stärker, je stärker das Feld ist, je stärker der Dipol ist (Moment $\mathfrak{p}_0$) und je schwächer die Wärmebewegung ist, die der Richtung entgegenwirkt. Würden die einzelnen Dipole dem Feld reibungslos nachgeben können, so würde (ev. bis auf Trägheitskräfte) die Bewegung des Ions nicht geändert werden. Die Dipole reiben sich aber beim Richten aneinander; die daraus folgende Wirkung läßt sich in zweierlei Weise darstellen: a) infolge der gegenseitigen Reibung bleibt, wie genauere Rechnung zeigt, die Richtung der Dipolachsen im Mittel hinter der Richtung des momentanes Ionenfeldes etwas zurück. Das von den Dipolen herrührende Feld zielt daher nach einem Punkt hinter dem Ion und sucht dieses daher zurückzuhalten, b) nur eine andere, wenn auch vielleicht durchsichtigere Ausdrucksweise für dieselbe Sache ist es, wenn man sagt, daß die Reibung der Dipole bei der Drehung Arbeit verbraucht, die von der das Ion bewegenden Kraft geleistet werden muß. Hierbei nimmt Born mit Debye an, daß diese Reibung dieselbe ist wie die einer Kugel von bestimmtem Radius in sonst kontinuierlich gedachtem Wasser. Bezüglich der gegenseitigen elektrischen Einwirkung läßt es Born offen, ob man trotz der Inhomogenität des Feldes die erregende Kraft nach Lorenz $\mathfrak{E} + 4\pi \frac{1}{3} \mathfrak{P}$ setzen darf[90]) und schreibt statt $\frac{1}{3}$ einen unbestimmten Faktor.

Wenn man nun den Einfluß des Radius des bewegten Ions überblickt, so sieht man folgendes: für abnehmenden Radius nimmt der Effekt stark zu, weil neue Wassermoleküle dazukommen, die sich

dem Ion nachdrehen müssen, und zwar sind es gerade die innersten, dem Ionenmittelpunkt am nächsten liegenden Wassermoleküle, die sich besonders schnell drehen müssen. Wenn wir also die gewöhnliche Reibung bzw. Hydratisierung mit der Bornschen vergleichen wollen, so müssen wir sagen: die gewöhnliche Reibung beruht auf Verdrängung und Mitnahme von Wasser, daher steigt ihr Wert mit steigender Teilchengröße. Das Hydratwasser der alten Theorie bleibt am Teilchen fest, gibt keine Wärmeentwicklung durch Reibung seiner eigenen Moleküle untereinander, sondern vergrößert nur die Verdrängung usw. Die Bornsche Theorie hingegen berücksichtigt die Reibung, die bei der Drehung des Wassermoleküls entwickelt wird, wobei das ganze Wasser als hydratisiert aufgefaßt werden kann. Für kleine Radien besteht allerdings die von Born selbst für die Berechnung hervorgehobene Schwierigkeit, daß infolge der endlichen Größe der Wassermoleküle die Drehung bei den kleinsten Entfernungen, die aber am meisten beitragen, nicht dieselbe ist wie bei kontinuierlich gedachtem Wasser, ferner ist der Umstand zu beachten, daß in der Nähe des Ions die Felder so groß sind, daß vollständige Dipolrichtung (elektrostatische Sättigung) eintritt.

Rein qualitativ aber übersieht man folgendes: der Verdrängungseffekt, die Stokessche Reibung, steigt mit steigender Teilchengröße, der Drehungseffekt steigt mit fallender Teilchengröße, die Summe wird also ein Minimum haben, und wenn die Radien kleiner sind als diesem Minimum entspricht, wird die Beweglichkeit mit abnehmendem Radius fallen (die meisten elementaren Ionen), während für große Ionen die allein in Betracht kommende Stokessche Reibung mit steigender Größe derselben steigt (organische Ionen).

Die Stokessche Formel für die Beweglichkeit

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r^*} \tag{21}$$

gibt nach Born einen „scheinbaren Radius“ r^*

$$r^* = r\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{r_0}{r}\right)^4\right] \qquad r_0^4 = \frac{33}{28}\frac{\eta'}{\eta}\alpha^2\frac{e^2\mathfrak{p}_0^2}{k^2T^2}, \qquad (22)^{91)}$$

wo η' die der Drehung der Wasserdipole entgegenstehende innere Reibung, die von der gewöhnlichen η verschieden sein könnte, $\mathfrak{p}_0$ das Moment der Dipole, α eine Zahl ist, die von der oben erwähnten Sättigung sowie dem in die erregende Kraft eingehenden Zahlenfaktor abhängt, und die Born auf $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{81}$ bis 1 schätzt.

Nimmt man an, daß das Cs-Ion gerade am Minimumpunkt liegt, so findet man $r_0 = 0,833$ Å.-E., $\alpha = \frac{1}{104}$ und erhält die in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen. Es ist schwer anzugeben, welche Bedeutung sie in Wirklichkeit haben, dagegen scheint kein Zweifel, daß sie die Reihenfolge der Ionengrößen richtig wiedergeben.

Wir wollen noch zwei Bemerkungen anschließen. Das vorhin erwähnte Waldensche Resultat der Proportionalität der Beweglichkeit der elementaren Ionen mit $\frac{1}{\eta}$ scheint mit der Bornschen Theorie nur dann verträglich zu sein, wenn man annimmt, daß die elektrodynamische Reibung in den untersuchten organischen Lösungsmitteln keine Rolle spielt, denn dieselbe enthält als individuelle Größe außer η noch $\alpha^2 \mathfrak{p}_0{}^2$, und wenn die betreffenden Lösungsmittel überhaupt Dipole enthalten, was nicht untersucht, aber infolge ihrer Eigenschaft als Lösungsmittel sehr wahrscheinlich ist, so werden diese wohl verschieden große Momente haben. Andererseits ergibt sich in den organischen Lösungsmitteln die gleiche verkehrte Reihenfolge der scheinbaren Ionengrößen wie in Wasser und noch größere Radien, so daß man versuchen müßte, sie hier wie dort auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Wollte man die Bornsche Formel mit dem Waldenschen Resultat vereinigen, so müßte man annehmen, daß die Größe $\alpha^2 \mathfrak{p}_0{}^2$ (unter der Annahme $\frac{\eta'}{\eta} \sim 1$) für die betreffenden organischen Lösungsmittel nahe konstant ist. Für Dipolflüssigkeiten gilt aber, wenn man die Deformierbarkeit der Moleküle vernachlässigt[89]),

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\mathfrak{p}_0{}^2}{9kT} N. \tag{23}$$

Setzt man in α den öfters erwähnten Zahlfaktor $\frac{1}{3}$ und nimmt die gewöhnliche Dielektrizitätskonstante als gültig an (keine Sättigung), so wird

$$\frac{1}{\alpha} = 3\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + \frac{1}{\varepsilon + 2}\right) \sim \mathfrak{p}_0{}^2 \frac{N}{kT}$$

und nicht wie oben verlangt

$$\frac{1}{\alpha} \sim \mathfrak{p}_0 .$$

Auch die Annahme bloß durch Deformation entstandener Dipole gibt nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Schmick, dem ich ebenso wie Herrn Prof. Born hierfür zu großem Dank verpflichtet bin, hier keinen Ausweg.

Zweitens sei der Unterschied zwischen neutralen Teilchen und Ionen nochmals hervorgehoben. Beide beeinflussen das Lösungsmittel natürlich durch elektrische Kräfte. Während bei den ersteren aber diese nur eine geringe Reichweite haben und einfach das Festhalten der nächsten Wassermoleküle bewirken (Regulierung der Gleitung), und die Übermittlung der Bewegung nach außen von Wassermolekül zu Wassermolekül geschieht, genau so wie bei makroskopischer Bewegung, was sich in η ausdrückt, erfolgt bei den Ionen eine direkte Vermittlung zu entfernteren Wassermolekülen durch die weit reichenden Coulombschen Kräfte. —

Lenard[92]) kommt zu dem Schluß, daß die Stokessche Formel für die Beweglichkeit kleiner Ionen in Wasser durch die gaskinetische ersetzt werden müsse. Da aber auch nach dieser steigende Ionengröße geringere Beweglichkeit bewirkt, muß auch er die zu Anfang dieses Abschnitts besprochenen Annahmen über Hydratation machen. Vielleicht ließe sich die Lenardsche und die Bornsche Betrachtungsweise vereinigen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Zahlenresultate, die man aus Beweglichkeitsmessung in Lösungen enthält, zwar zahlenmäßig bemerkenswert gut mit anderen Bestimmungen übereinstimmen, daß sie aber vom theoretischen Standpunkt aus nur für große Kolloidteilchen und sehr große organische Ionen als zuverlässig betrachtet werden dürfen, während sie für kleinere Teilchen nur die Größenordnung sicher angeben. Über den Zustand der gelösten Teilchen läßt sich nichts Sicheres aussagen.

IV. Energetische Methoden.

§ 13. Hydratationswärme (Methode 14).

Fajans[93]) hat den Begriff der Hydratationswärme W eingeführt, d. h. der Wärme, die beim Übergang eines Ions aus dem Gaszustand in wässerige Lösung frei wird. Allerdings sind nur die Differenzen dieser Größe für Ionen gleichen Vorzeichens, bzw. die Summe für Ionen verschiedenen Vorzeichens mit Sicherheit berechenbar, die Berechnung der Absolutwerte ist mit einer Unsicherheit behaftet, die von der Unsicherheit des absoluten Nullpunkts der Normalpotentiale sowie der Austrittsarbeit für Elektronen aus Metallen herrührt und die man wohl auf $\pm$ 20 Cal. pro Äquivalent schätzen darf. Born[94]) hat nun diese Hydratationswärme zahlenmäßig gedeutet, indem er sie als Wirkung der Dielektrizitätskonstante ε des Mediums allein deutet, gestützt auf den Gedanken von Nernst-Thomson[95]), welcher diese Größe als

maßgebend für die Ionisation ansieht. Die Hydratationswärme ist danach die Energie, welche dadurch frei wird, daß außerhalb einer bestimmten Kugeloberfläche vom Radius r das vom Ion herrührende elektrostatische Feld und damit auch die Feldenergie auf $\frac{1}{\varepsilon}$ herabgesetzt ist*). Man erhält so für ν-wertige Ionen

$$W = \frac{Ne^2\nu^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) = 1{,}64 \cdot 10^{-6} \frac{\nu^2}{r} \text{ Cal.} \tag{24}$$

Die Zahlenwerte findet man in der Tabelle. r ist, wie man sieht, die Entfernung, von der ab das Dielektrikum wirkt, also jedenfalls kein wahrer Ionenradius. Ob es einen Radius der Wirkungssphäre des Ions bedeutet, ist schwer zu sagen, weil das Medium als kontinuierlich angenommen ist. Es wird wohl eher den mittleren Abstand zum nächsten Wasserdipol bedeuten. Jedenfalls hat die Mediumtheorie hier insofern noch eine Lücke, als sie über das Verhalten der Einzelpartikel in einem so stark inhomogenen Feld nichts aussagt, und man hier so rechnet, als wäre das Feld homogen. Außerdem ist aber Borns Ansatz in zwei weiteren Punkten zu verfeinern. Er rechnet mit der festen Dielektrizitätskonstante des Wassers ε. Tatsächlich wissen wir aber[89]), daß diese größtenteils auf der Richtung der natürlichen Wasserdipole beruht. In der Nähe des Ions ist nun das Feld so stark, daß die Dipole vollständig gerichtet, also „elektrisch gesättigt" sind und daher nicht noch weiter nachgeben können, d. h. je näher wir an das Ion herankommen, desto kleiner wird die Dielektrizitätskonstante, unmittelbar am Ion ist sie nahe 1. Nun kann man die Rechnung unter Berücksichtigung dieses Umstandes durchführen[96]) (unter der Annahme, daß $^9/_{10}$ der Wassermoleküle assoziiert sind und keine Dipole tragen, während $^1/_{10}$ dasselbe Moment haben wie im Dampf — diese Annahme ergibt den richtigen Wert von ε); die vorher erwähnte Schwierigkeit bleibt allerdings bestehen, man rechnet mit einem Medium, das kontinuierlich außerhalb einer Kugel vom Radius r liegt und sich wie im homogenen Feld verhält [Lorentzsche Kraft[90]) $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$], nur ist seine Dielektrizitätskonstante vom Feld abhängig. Man erhält so eine etwas kompliziertere Formel, die für die gleiche Größe von r wesentlich kleinere W ergibt.

---

*) Es wird also hier von jeder Wärmetönung, die von einer chemischen Verbindung im gewöhnlichen Sinn herrührt, abgesehen. Vielleicht muß man $H+$ ausnehmen, s. K. Fajans, 9, 729, 1921.

Nun trägt aber zweitens zu W auch noch die Kompressionswärme des Mediums bei. Rechnet man diese aus der Feldstärke, der Dielektrizitätskonstante wie oben und der Annahme konstanter Kompressibilität des Wassers und addiert diesen Betrag zum „elektrostatischen" Bestandteil, so ergeben sich zufällig fast genau die Zahlen von Born.

§ 14. Ionisierungsspannungen (Methode 15).

Sanford[97]) hat versucht, Radien der Elektronenbahnen unter der Annahme zu berechnen, daß das Elektron auf Kreisbahnen in einem Coulombschen Kraftfeld mit einer Frequenz umläuft, die gleich der Grenzfrequenz der Hauptserie ist. Er benutzt die nach andern Methoden bestimmten Atomgrößen umgekehrt zur Berechnung der Stärke des Feldes, d. h. der Ladung, kommt aber zu falschen Werten da nach Bohr die Umlaufsfrequenz in diesem Fall gleich der doppelten Grenzfrequenz ist. Viel korrekter und einfacher rechnet man nach Saha[98]) folgendermaßen: man nehme an, daß das Elektron unter dem Einfluß einer einfachen Kernladung auf einer Kreisbahn umläuft; dann ist die Arbeit, um das Elektron ins Unendliche zu bringen (gemessen durch die Ionisationsspannung oder die Grenzfrequenz der Hauptserie νh), umgekehrt proportional dem Radius und kann aus den bekannten Daten für das Wasserstoffatom (§ 23) leicht berechnet werden, die so erhaltenen Zahlen finden sich in der Tabelle. Zwar wissen wir heute, daß das maßgebende Valenzelektron auf seiner Bahn oft tief in das Gebäude des restlichen Ions eintaucht, aber als ungefähres Maß für die äußere Bahn werden wir die Zahlen doch ansehen dürfen, trotz der Vernachlässigung der Wechselwirkung mit den andern Elektronen.

Auf den Zusammenhang mit dem Atombau, der sich aus den höheren Ionisierungsarbeiten für die Elemente der Nebenreihen ergibt hat schon Grimm[40]) hingewiesen.

§ 15. Verdampfungswärme und Ähnliches (Methode 16).

Wenn man die Moleküle als harte Kugeln mit Anziehungskräften ansieht, dann läßt sich der mittlere Abstand derselben aus dem Verhältnis von Oberflächenspannung und Verdampfungswärme berechnen[99]). Schafft man nämlich eine neue Oberfläche durch Trennung zweier Flüssigkeitsmassen, so muß man die Moleküle, die die neuen Oberflächen bilden, voneinander trennen, während man beim Verdampfen sämtliche Moleküle voneinander trennen muß. Das Verhältnis von Oberflächenenergie und Verdampfungswärme gibt daher das Verhältnis der Molekülzahlen in der Oberfläche zur zweifachen Zahl im Mol

(Schaffung zweier neuer Oberflächen gibt den Faktor 2). Jäger hat noch berücksichtigt, daß auch weiter entfernte Moleküle aufeinander wirken, was einen Zahlenfaktor ergibt, der aber wegen der schnellen Abnahme der Kräfte nahe 1 ist. Die Methode ist sehr unsicher, da sie auf der quadratischen Anordnung, der Annahme konstanter Dichte bis zur Oberfläche (die sicher nicht stimmt) und endlich der Vernachlässigung des Unterschiedes von freier und Gesamt-Energie beruht, welch letztere bei der Annahme von Kugeln in bestimmtem Abstand berechtigt wäre, was aber zu der nicht vorhandenen Gleichheit der spezifischen Wärme von Flüssigkeit und Dampf führen würde.

Man kann auch die in der inneren Reibung nach Sutherland die Anziehungskräfte charakterisierende Konstante C (§ 8) mit dem Durchmesser der Moleküle in Beziehung bringen, da sie der potentiellen Energie derselben bei Berührung proportional ist, also bei bekanntem Kraftgesetz den Minimalabstand zu berechnen gestattet. Debye[8]) hat das mit ganz gutem Erfolg für seine Theorie der van der Waalsschen Kräfte getan. Man muß hierzu noch Proportionalitätskonstanten kennen, die Enskog[57]) berechnet hat, doch fand Chapman[58]) andere Zahlen, die Falkenhagen[25]) vorzieht.

§ 16. Schmelzpunkt (Methode 17).

Lindemann[100]) hat angenommen, daß das Schmelzen eines festen Körpers dann eintritt, wenn die Amplitude der Wärmeschwingungen so groß geworden ist, daß die benachbarten Atome zusammenstoßen. Berücksichtigt man nur eine Schwingungszahl ν, und vernachlässigt man die Nullpunktsenergie, d. h. setzt man die Energie für hohe Temperaturen nach der klassischen Theorie $3kT$, so erhält man leicht für den Schmelzpunkt T_s

$$\nu = \frac{1}{2\pi a_s}\sqrt{\frac{2RT_s}{M}}, \tag{25}$$

wo a_s die zugehörige Amplitude ist. Andererseits ist für die Alkali-Halogenide empirisch

$$\nu = \frac{4{,}23 \cdot 10^{12}}{r}\sqrt{\frac{T_s}{M}}\,\frac{1}{\sqrt[3]{2N}}, \tag{26}$$

wobei an Stelle des bei Lindemann stehenden Molekularvolumens der Abstand der Mittelpunkte benachbarter Ionen eingeführt ist (damals war die Gitterstruktur noch unbekannt). Das ergibt für die Amplitude im Schmelzpunkt

$$\frac{2a_s}{r} = \frac{\sqrt{2R}\sqrt[3]{2N}}{4{,}23\cdot 10^{12}\pi} = 0{,}1034\,.$$

Es wäre also die von den Ionen eingenommene Strecke etwa 0,9 des Abstandes ihrer Mittelpunkte für alle Alkalihalogenide, wenn die Atome tatsächlich bei Schmelztemperatur zusammenstoßen

Für viele Metalle gilt nach Lindemann gut, wenn man ein kubisch-flächenzentriertes Raumgitter ansetzt

$$\nu = \frac{2{,}06\cdot 10^{12}}{\frac{r}{\sqrt{2}}}\sqrt{\frac{T_s}{M}}\frac{1}{\sqrt[3]{2N}}\,,$$

also

$$\frac{2a_s}{r} = 0{,}15\,.$$

Ich glaube jedenfalls nicht, daß es sich hier um die in § 5 d) gemeinte „wahre Größe" der Ionen handelt. Ich würde überhaupt eher meinen, daß für das Schmelzen die Möglichkeit des Umklappens maßgebend ist.

Jedenfalls bleibt die Rechnung für die Amplitude (unter der Voraussetzung der Nullpunktsenergie und mit der Vernachlässigung der Spektralverteilung) richtig und interessant.

V. Dünnste Schichten.

§ 17. Bestimmung der Molekülzahl in der Flächeneinheit einer einmolekularen Schicht (Methode 18).

Die hier zu beschreibenden Versuche laufen darauf hinaus, das Gewicht eines Quadratzentimeters einer möglichst dünnen Schicht zu finden. Solche dünne Schichten stellt man her, indem man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit auf eine andere bringt, mit welcher sie sich nicht mischt und die größtmögliche Flächenausdehnung mißt, bis zu welcher sie sich ausbreitet. Man muß sich natürlich überzeugen, daß dieser Begriff definiert ist und daß es einen Sinn hat, von einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschicht zu sprechen. Wenn man das weiß, dann kann man leicht den Querschnitt ausrechnen, den ein Flüssigkeitsmolekül beansprucht, wenn man die Annahme macht, daß diese dünnste Flüssigkeitsschicht monomolekular ist. Die untersuchten Flüssigkeiten sind meist organische Stoffe, häufig Ölsäuren; sie werden oft zur genaueren Dosierung in einer andern Flüssigkeit,

die schnell abdunstet, gelöst aufgebracht, und zwar auf Wasser, bei K. T. Fischer auf Quecksilber.

Wir wollen auf die zahlreiche ältere Literatur nicht eingehen, sie findet sich bei K. T. Fischer[101]) zusammengestellt. Er hat mit der eben erwähnten Methode gearbeitet und die Grenzen der dünnen Schicht durch Behauchen festgestellt, er konnte bei einigen Substanzen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern sehr geringe Grenzdicken feststellen.

Der wesentliche Schritt aber kam aus den Untersuchungen von Pockels[102]) und Rayleigh[103]) über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser von der Menge darauf gebrachten Fettes. Erstere hatte hervorgehoben, daß unterhalb einer bestimmten Menge kein Einfluß zu konstatieren sei, während von einer Grenze ab eine deutliche Einwirkung da sei. Rayleigh untersuchte die Erscheinung weiter und fand Folgendes. Bringt man eine kleine Menge Fett auf eine so große (reine) Wasserfläche, daß die Dichtigkeit unter der kritischen Grenze bleibt, so ist sie ohne Einfluß. Schiebt man sie nun zusammen, so steigt bei einer bestimmten Flächengröße die Oberflächenspannung plötzlich stark an, um nach Erreichung der halben Fläche, also der doppelten Dichtigkeit, nahe konstant zu werden. Er deutet dies so, daß unterhalb des kritischen Wertes nur Inseln auf der Oberfläche schwimmen, die die Spannung nicht ändern. Bei Verkleinerung der Oberfläche werden diese Inseln zusammengeschoben; sobald eine zusammenhängende Schicht entstanden ist, wirkt sie auf die Festigkeit der Oberfläche ein; weiteres Zusammenschieben bewirkt teilweises Übereinanderschieben der Schichten, bis bei einer einheitlichen Schicht von doppelter Dicke die weitere Veränderung der Oberflächenspannung aufhört. Das letztere rührt, wie A. Marcellin[104]) in einer gleich zu besprechenden Arbeit gezeigt hat (und Rayleigh und Fischer schon vermuteten), daher, daß bei weiterem Zusammenschieben die Schicht nicht als Ganzes in ihrer Dicke wächst, sondern kleine Tröpfchen bildet, die man bei indirekter Beleuchtung funkeln sieht (Devaux[105])); ebenso hat er bewiesen, daß umgekehrt auf die Wasseroberfläche gebrachte Tröpfchen sofort eine Haut von der oben erwähnten doppelten Minimaldicke bilden.

Um zur Arbeit Rayleighs zurückzukehren, sei erwähnt, daß er die Dicke der Minimalschicht zu 1 $\mu\mu$ bestimmt und daraus den wohl zwingenden Schluß zieht, daß die Minimalschicht monomolekular, die konstante Schicht also bimolekular ist.

Wenn hier und im Folgenden in diesem Paragraphen von Dicke

die Rede ist, so ist zu beachten, daß dies bedeutet, daß sich auf 1 cm^2 so viel Substanz befindet, als einer Schicht von dieser Dicke entsprechen würde, wenn die Substanz strukturlos und von ihrer gewöhnlichen Dichte wäre. Oder mit andern Worten, wenn s die Dichte der Substanz im Großen, M das Molekulargewicht und δ die Dicke einer einfachen Molekülschicht bedeutet, so sind auf dem cm^2 $\frac{s}{M}\delta N$-Moleküle, oder deren mittlerer Abstand ist bei einer quadratischen Anordnung

$$\sqrt{\frac{M}{s\delta N}} = 1{,}285\sqrt{\frac{M}{s\delta}}\ \text{Å.-E.}, \qquad (24)$$

wenn δ in Å.-E. gemessen ist, bzw. bei Dreieckslagerung kommt der Faktor $\sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1{,}077$ hinzu.

Devaux[105]) hat dann die Methode durch das oben erwähnte vorherige Lösen der Substanz in einem leicht verdunstenden Lösungsmittel verbessert und eine einfachere Bestimmungsmethode der Fläche eingeführt, welche die dünnste Schicht (bei bekanntem Gesamtgewicht) bedeckt. Er sammelt die Schicht durch leichtes Blasen an einer Seite des Gefäßes, streut dann auf das freie Wasser Talkum und bläst dieses leicht gegen die Schicht. An der (sonst unsichtbaren) Grenze dieser hält das Pulver an und macht sie so sichtbar. Er hat auch für einige anorganische Substanzen δ bestimmt, seine Zahlen sind für

	CuS	HgS	PbS	AgJ	
δ	4—5	2—3	3—4	13—18	Å.-E.
daraus der Abstand bei quadratischer Anordnung	2,7—3,1	3,9—4,8	3,7—4,3	2—2,4	„

Marcellin[104]) hat diese Resultate erweitert und einige der schon vorher erwähnten Tatsachen bewiesen, insbesondere daß die Dicke der von einem Tröpfchen gebildeten Haut nicht von der Größe des Tröpfchens abhängt. Er hat sich auch mit dem Kampfertanzen beschäftigt.

Von Langmuir[106]) ist diese Erscheinungsgruppe dann noch zu sehr weitgehenden Schlüssen benutzt worden. Er findet nämlich bei gewissen komplizierten organischen Molekülen die Dicke sehr groß, d. h. den Abstand (unter der Voraussetzung einer einmolekularen Schicht) sehr klein und schließt daraus auf stäbchenförmige Moleküle, die aufrecht im Wasser schwimmen. Er erklärt dies damit, daß bestimmte endständige Gruppen des Moleküls (z. B. OH) eine besonders große Affinität zum Wasser haben und sich daher diesem zukehren.

Harkins[107]) mit seinen Mitarbeitern hat unter anderm die Energieverhältnisse in solchen Schichten näher untersucht. Er schließt aus seinen genauen Beobachtungen, daß der Molekülabstand in solchen Schichten auf Wasser etwas größer ist als in der massiven Substanz und mit steigender Molekülgröße (steigende Anziehung) anfangs abnimmt. Jedenfalls verspricht diese Methode interessante Ergebnisse.

Koenigsberger und Müller[108]) haben diejenige Schichtdicke (im früheren Sinn) von elektrolytisch abgeschiedenen PbO_2 auf Platin bestimmt, die sich noch mit Sicherheit durch Änderung der optischen Reflexion merken läßt. Die Menge der Substanz bestimmen sie nach dem Faradayschen Gesetz aus der Strommenge. Daß die ganze Fläche bedeckt ist, schließen sie daraus, daß bei einer bestimmten Menge sich stets eine Änderung des Reflexionsvermögens zeigt, während bei der halben Menge dies vom Zufall abhängt, je nachdem ob das beobachtete Flächenstück gerade bedeckt wird oder nicht. Daß es sich um eine kontinuierliche Schicht, nicht um Kristallkeime, handelt, folgern sie aus der Tatsache, daß die Schicht bei Betrachtung senkrecht zur Beleuchtungsrichtung tiefschwarz bleibt, im Gegensatz zu abgeschiedenem *Ag* oder *Zn*, wo sich die Kristallkeime durch Funkeln verraten. Sie finden $\delta = 8{,}4$ Å.-E., also den Abstand bei quadratischer Anordnung zu 2,19 A.-E. Wie aus dem Kriterium für die zusammenhängende Schicht folgt, scheint mir δ auf etwa 40 Proz., der Abstand also auf 20 Proz., sicher.

§ 18. Optische Bestimmung von Schichtdicken.

a) Silberschichten.

O. Wiener[109]) hat versucht, die dünnsten noch sichtbaren Silberschichten zu bestimmen. Er hat durch Kathodenzerstäubung auf Glimmer einen dicken und einen dünnen Silberspiegel erzeugt und erhält dann Schichten, die in der Mitte am dicksten sind, nach außen an Dicke abnehmen. Er nimmt nun an, daß diese Abnahme bei beiden Spiegeln dieselbe ist, d. h. daß das Dickenverhältnis der beiden Spiegel für gleiche Abstände vom Mittelpunkt das gleiche ist. Er bestimmt durch eine Interferenzmethode beim dicken Spiegel und zwei entsprechenden Stellen des dünneren die Dicke und extrapoliert daraus die des dünneren Spiegels an der Stelle, wo er mit freiem Auge gerade nicht mehr sichtbar ist. Er erhält 1,1 bzw. 1,4 Å.E. Es ist aber gar nicht zu entscheiden, ob wirklich noch eine einheitliche Schicht vorliegt. Die Interferenzmessungen werden an der zu Jodsilber verwandelten Schicht gemacht und die Schichtdicken für Silber aus diesen nach den Dichten

umgerechnet, was bei den verhältnismäßig dicken, zu Interferenzen benutzten Schichten zulässig ist.

b) Glimmerschichten.

R. Marcellin[110]) hat nach einer von Wood angegebenen Methode Glimmer auf geschmolzenes Selen gedrückt und nach dem Erstarren abgerissen, wobei man ganz dünne Schichten erhält, die am Rand treppenförmig ansetzen und die Farben dünner Blättchen zeigen. Diese Farben mißt Marcellin mittels einer Quarzplatte und findet, daß sich die Höhe der einzelnen Treppenstufen als Vielfache von 7 Å.-E. gut darstellen lassen, während man bei kubischer Anordnung von „Glimmermolekülen" 6,6 berechnet. In Wirklichkeit bestimmt Marcellin Gitterabstände und zeigt also, daß man einzelne solcher Schichten sichtbar machen kann. Es sei noch hervorgehoben, daß die optische Methode Treppenhöhen als Dickendifferenzen gibt; ich zweifle, daß, wenn die Herstellung einer freien Molekülschicht gelänge, diese Farben dünner Blättchen zeigen würde, welche dem Gitterabstand entsprechen, denn dann handelt es sich ja um Gangunterschiede bei Reflexionen an der Vorder- und Rückfläche einer Molekülschicht, während man es bei den Differenzen mit der Reflexion an zwei verschiedenen Molekülschichten zu tun hat.

§ 19. Elektrische Bestimmung von Schichtdicken.

Günther-Schulze[111]) hat folgende Erscheinung experimentell verfolgt und zur Berechnung der Ionengröße anzuwenden versucht. Eine frisch hergestellte Tantaloberfläche bedeckt sich sofort (ebenso wie *Al*) mit einer dünnen Oxydschicht, d. h. nach Günther-Schulze mit einer Lage Sauerstoffionen, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation durch den Luftsauerstoff schützt. Taucht man die Fläche positiv geladen (durch eine Batterie) in eine Salzlösung, so geht die Oxydation weiter, die Dicke der Oxydschicht wächst, wie eine Messung der „Polarisationskapazität" ergibt. Polarisiert man dagegen mit 0,5—2 Volt negativ, so werden die Anionen von der Elektrode abgestoßen und die Schicht bleibt in ihrer Dicke unverändert. Die in der Lösung befindlichen Kationen werden dagegen angezogen und bilden (genauer ihre Mittelpunkte) nach der Auffassung von G.-S. die positive Belegung eines Kondensators, dessen Zwischenschicht die halben Kationen der Lösung, dann die Sauerstoffhaut und ein unbestimmter Teil der Metallatome bildet, während die negative Belegung in der Metallelektrode in nicht genau angebbarer Tiefe liegt. Aus der Dielektrizitätskonstante von Oxyden schätzt er letztere Größe hier

zu 3—6, den Durchmesser des Sauerstoffions zu 3,6 A.-E. und berechnet dann aus der Polarisationskapazität die Dicke der Schicht.

Es ergibt sich die Kapazität höher als erwartet, was man entweder auf höhere Dielektrizitätskonstante oder, wie es G.-S. tut, auf eine 3 fache Größe der mikroskopischen Oberfläche oder endlich auf ein näheres Heranrücken der äußeren Ionen (zwischen die Sauerstoffionen infolge des starken Feldes) schieben kann. Die Reihenfolge der Ionengrößen ist die richtige, besonders gibt das Wasserstoffion sehr hohe Kapazität. Überraschenderweise nimmt die Kapazität mit steigender Temperatur zu.

Die Kapazität von $\sim$ 16 M.-F. ist allerdings nicht höher als die sonst gefundenen Werte ($\sim$ 20 M.-F.), so daß man auf ein tatsächlich besonderes nahes Heranholen der Ionen nicht recht schließen kann. Nimmt man die Deutung der gegenüber der Erwartung zu hohen Werte durch Oberflächenvergrößerung an, dann kann man aber jedenfalls nur die Differenzen von Ionenradien einwandfrei bestimmen. Die hier auftretenden Radien sind solche von Wirkungssphären, und zwar gegenüber dem O^{--}-Ion.

VI. Optische Methoden.

§ 20. Bestimmung der wahren Ionengröße mittels Röntgenstrahlen (Methode 19).

In der ursprünglichen Laueschen Theorie[112]) der Beugung von Röntgenstrahlen ist der Einfluß der Kristallstruktur auf die Intensität der Interferenzflecke ausgedrückt. Hierzu kommt noch der Einfluß der Inhomogenität der Strahlen und der Temperaturbewegung[113]). Die Verteilung der gestreuten Strahlung um ein einzelnes Atom ist formal durch einen unbestimmten Faktor berücksichtigt. Wäre das Atom gegenüber der Wellenlänge der Röntgenstrahlen als punktförmig zu betrachten, so wäre dieser Faktor konstant, das einzelne Atom würde, ebenso wie ein Teilchen im Ultramikroskop nach allen Seiten als gleich hell erscheinen (abgesehen von einem von der Polarisation bedingten Faktor). Ist dagegen das Atom aus Elektronen in Abständen, die mit der Wellenlänge vergleichbar sind, aufgebaut, so ändert sich die Sachlage. In Richtungen nahe dem Primärstrahl haben zwar die von den einzelnen Elektronen kommenden abgebeugten Strahlen keine merkbare Phasendifferenz, addieren daher ihre Amplituden und geben eine Intensität proportional dem Quadrat der Elektronenzahl (Braggs Gesetz). Das bedeutet einfach, daß um den Primärstrahl ein Beugungs-

spektrum nullter Ordnung stets vorhanden ist. Je größer aber die Abstände zwischen den Elektronen sind, bei desto kleinerem Winkel zwischen einfallendem und abgebeugtem Licht machen sich die Phasendifferenzen schon bemerkbar und bewirken einen andern Verlauf der Intensität. Das heißt optisch, daß das Beugungsspektrum nullter Ordnung desto schmäler wird, je größer das beugende Teilchen ist. Der bekannte Intensitätsabfall der Interenzflecken mit steigendem Winkel ist wesentlich hierauf zurückzuführen.

Wenn man den Beugungseffekt einer bestimmten Anordnung berechnen will, muß man folgende Annahmen machen.

Erstens muß man die Berechnung nach der klassischen Theorie vornehmen, die sich in dem Wellenlängengebiet, in welchem die betreffenden Messungen angestellt sind, für die Berechnung der Gesamtstreuung im Spektrum nullter Ordnung auch gut bewährt.

Im Zusammenhang hiermit steht, daß man die berechnete Intensität über alle Lagen, die die einzelnen Elektronen im Atom einnehmen, mittelt. Über die Durchführung dieser Mittelung wird gleich zu sprechen sein.

Zweitens nimmt man an, daß die Eigenperiode der gestörten Elektronenbewegung groß ist gegen die Periode der auffallenden Welle, mit andern Worten, daß man die Kräfte, die das Elektron im Atom binden, gegen die Trägheitskräfte der Beschleunigung vernachlässigen kann, also das Elektron ebenso stark streut, wie wenn es frei wäre.

Drittens vernachlässigt man die Eigenbewegung des Elektrons im Atom neben der durch die Welle erzwungenen.

Viertens nehmen alle unten angeführten Rechnungen an, daß keine Phasenbeziehungen in den Bewegungen der Elektronen verschiedener Atome des Kristalls besteht.

Darwin[114]) hat die oben genannten Einflüsse zusammengefaßt und auch schon auf den Zusammenhang der Atomgröße mit der Abnahme der Streustrahlung nach großen Winkeln hingewiesen. Dann hat Bragg[115]) diese Abnahme ausgemessen und die gleiche Erklärung angegeben, aber wegen der Ungenauigkeit der Messungen keine quantitative Durchführung gewagt.

Compton[116]) hat die Rechnung unter der Annahme von Elektronen auf Ringbahnen auf die von Bragg gemessenen relativen Intensitäten bei verschiedenen Winkeln angewendet und fand zufriedenstellende Resultate.

Debye und Scherrer[117]) haben unabhängig hiervon Überlegungen über den Diamant angestellt, unter der Annahme, daß die Elektronen

im Mittel eine Kugel gleichmäßig dicht erfüllen, deren Radius sich zu 0,43 Å.-E. oder $^1/_4$ des Atomabstandes ergibt.

Den allgemeinen Hinweis auf den Zusammenhang mit der Intensitätsabnahme für große Winkel hatte Debye[118]) schon früher gegeben und Formeln für die Zerstreuung unregelmäßig verteilter Atome mit Elektronenringen abgeleitet, welche Formeln dann später Kohlrausch[119]) bei der Diskussion seiner Versuche über die Intensitätsverteilung gestreuter harter γ-Strahlung benutzte. Diese scheint allerdings außerhalb des Geltungsbereiches der klassischen Theorie zu liegen.

Glocker[120]) hat dann die letzterwähnte Debyesche Formel für Atome mit mehreren Elektronenringen erweitert und die Streuungen für verschiedene Atommodelle mit Anordnungen, wie sie sich aus den damaligen Bohrschen Vorstellungen ergaben, berechnet und mit der Erfahrung verglichen, um zwischen diesen Modellen zu entscheiden. In einer weiteren Arbeit hat er dies auf ein räumliches Modell des Kohlenstoffatoms übertragen und aus der Wellenlängenabhängigkeit der Streuung geschlossen, daß ein Aufbau aus einer einzigen Schale unmöglich ist.

Inzwischen hatte der jüngere Bragg[121]) mit seinen Mitarbeitern neue Absolutmessungen der Streustrahlung (d. h. solche, in welchen nicht nur die bei verschiedenen Winkeln gestreuten Strahlungsintensitäten untereinander, sondern auch mit dem Primärstrahl verglichen wurden) veröffentlicht und aus den Resultaten den Schluß gezogen, daß keine gleichmäßige Verteilung, noch eine Verteilung in Schalen, wie sie der ersten Bohrschen Schalenauffassung entspricht (2, 8 bei Na^+, 2, 8, 8 bei Cl^-) möglich sei, sondern letztere Elektronenzahlen nur etwa bei Schwingung der äußeren Elektronen bis zum Atommittelpunkt. Glocker[122]) glaubte die erwähnte Schalenanordnung nach seiner Rechenmethode als den Messungen nicht widersprechend annehmen zu können, doch wandte Bragg[123]) hiergegen ein, daß diese Debyesche Formel auf Kristalle nicht anwendbar sei. Wenn man von Schalen spreche, müsse man z. B. dem Na^+ 7 Elektronen auf einer solchen vom Radius 0,29 Å.-E., 3 auf einer vom Radius 0,76 zuschreiben, für Cl^- sind die Zahlen 10 (0,25), 5 (0,86), 3 (1,46). Der physikalische Grund für die gegenüber der üblichen starke Bevorzugung der inneren Schalen liegt in folgendem. Wir haben eine Übereinanderlagerung der Wirkung zweier bzw. dreier Schalen, die ihr Beugungsspektrum nullter Ordnung von verschiedener Breite alle um den Primärstrahl haben. Für die größte der Schalen tritt nun das Spektrum erster

Ordnung schon innerhalb (beim Cl^-) bzw. nahe außerhalb (beim Na^+) des durchgemessenen Winkelbereichs auf. Wenn diese letzteren Schalen stark besetzt sind, so äußert sich dies in einem Wiederanstieg, bzw. in einem Maximum bei größeren Winkeln (siehe die Kurven in der unter 123 erst zitierten Arbeit), während das Experiment einen gleichmäßigen Abfall bei steigendem Winkel ergibt. Man darf daher bei den von Bragg angenommenen Schalengrößen in den äußeren Schalen nur so wenig Elektronen lassen, daß das Maximum in dem allgemeinen Abfall verschwindet. Außer der oben erwähnten Schalenanordnung hat Bragg noch ein Ersatzmodell für das neuere Bohrsche durchgerechnet, in welchem zwei Elektronen auf einquantigen K-Kreisen von 0,05 Å.-E. Radius, 4 auf zweiquantigen Kreisen von 0,34 Å.-E., die übrigen vier auf Ellipsen mit der großen Achse 0,84 sich bewegen, welch letztere durch je ein Elektron im Kernabstand v 0,27, 0,55, 0,70, 0,78 ersetzt sind. Er findet auch mit diesem Modell gute Übereinstimmung. Die Schalengrößen sind dabei aus den üblichen Gleichungen unter Vernachlässigung der Wechselwirkung errechnet. Ferner ist bei Bragg stets angenommen, daß die Bahnen keine feste Orientierung im Raum haben, sondern im Mittel gleichförmig verteilt sind. Bezüglich der experimentellen Grundlagen macht Bragg auf eine Unsicherheit in der Berücksichtigung der Absorption aufmerksam[124]).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die besprochene Methode wohl nicht eine bestimmte Elektronenanordnung eindeutig ergibt, wohl aber bestimmte Möglichkeiten ausschließt; bevor man Definitives sagen kann, ist eine Verfeinerung der Messungen zu erwarten, doch scheint mir die Größenordnung von 0,7 für Na^+, 1,45 für Cl^- als ziemlich wahrscheinlich, wenn nicht eine feststehende Raumorientierung der Bahn oder Phasenbeziehungen die Rechnung vollständig ändern, worüber eine Entscheidung wohl nur in Verbindung mit der Frage der Gitterkräfte möglich sein wird.

§ 21. Die Molekularrefraktion (Methode 20).

Wenn man annimmt, daß die Dielektrizitätskonstante dadurch bedingt ist, daß sich die Moleküle unter dem Einfluß des elektrischen Feldes polarisieren, so ergibt sich in isotropen oder regulär kristallisierenden Medien

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N'}{3} \mathfrak{p}, \tag{23'}$$

wo N' die Zahl der Moleküle im cm^3, $\mathfrak{p}$ das mittlere elektrische Moment eines einzelnen (von andern nicht beeinflußten) Moleküls im Feld

$\mathfrak{E} = 1$ ist. Die Dielektrizitätskonstante ist also ein Maß für die Polarisierbarkeit der Molekel. Die Clausius-Mosottische Theorie[125]) fragt nun, wie groß eine vollkommen leitende Kugel sein müßte, damit die auf ihr induzierte Elektrizität die gleiche Polarisation hervorruft wie ein Molekül des untersuchten Stoffes. Es ergibt sich

$$\mathfrak{p} \doteq 4\pi r^3. \tag{28}$$

Diese Größe der „Ersatzkugel" ist nun oft als Größe des Moleküls oder Atoms angesehen worden. Tatsächlich zeigt sich, daß diese Volumina der Ersatzkugel häufig nahe mit dem $\frac{b}{4}$ von van der Waals stimmen. Beim kritischen Punkt ist für viele Stoffe

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{b}{4 v_k} = \frac{1}{12}\ ^{126)}.$$

Nach unserer Überlegung gibt aber $\mathfrak{p}$ nur ein Maß für die Polarisierbarkeit, also Deformierbarkeit der Molekel; der Zusammenhang mit der Größe der wahren Molekel ist aufzuklären. Kelvin[127]) hat nun folgendes gezeigt: es bewege sich ein Elektron in einer gleichmäßig elektrischen positiven Kugel von der Gesamtladung e und dem Radius r; dann ist die Direktionskraft proportional der Dichte, also umgekehrt proportional dem Volumen und es ergibt sich gerade wieder Formel (28).

Besonders Heydweiller[128]) und seine Schüler haben sich von diesem Standpunkt aus mit dem Brechungsindex und der Dispersion wässeriger Lösungen beschäftigt. Heydweiller hat gezeigt, daß sich die Differenz des Brechungsindex einer verdünnten Salzlösung gegen reines Wasser additiv aus den Größen für die einzelnen Ionen zusammensetzt. Man bekommt so natürlich nur Summen, bzw. Differenzen für verschiedene Ionen. Die Absolutwerte bestimmt er aus der Annahme, daß die Molekularrefraktion von gelöstem HCl sich auf die beiden Ionen entsprechend der Molekularrefraktion von H_2 und Cl_2 verteilt, da sich die Molekularrefraktion von gasförmigem HCl als Summe dieser Größen für $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ gut darstellen läßt.

Wir müssen heute diese Annahme als nicht sehr wahrscheinlich betrachten, da das reine H^+-Ion kein Elektron besitzt, also keinen Einfluß auf den Brechungsindex hätte, die gelösten Ionen aber die Wassermoleküle zweifellos in ganz unkontrollierbarer Weise beeinflussen, welchen Effekt man bei Messung des Brechungsindex des Ions mitmißt.

Groß scheint aber der hierbei gemachte Fehler nicht zu sein, denn die Summe der für die einzelnen Ionen berechneten Molekular-

refraktionen gibt mit sehr guter Annäherung die Refraktion des festen Salzes, was wir erwarten dürfen, da die Ionen ja auch in diesem offenbar ziemlich unverändert vorhanden sind. Aus seinen Zahlen hat Heydweiller dann die in Tabelle I angegebenen Ionenradien berechnet. Ferner hat er gezeigt, daß an der Dispersion der gelösten Stoffe fast nur die Anionen beteiligt sind und führt dies wohl mit Recht auf das verhältnismäßig lockere Valenzelektron, das an diese vom Atom des Kations übergegangen ist, zurück[129]). Heydweiller findet auch, daß sich die von ihm erhaltenen Ionenvolumina als ganzzahlige Vielfache einer Stere darstellen lassen.

Experimentell ist, ohne diese Arbeiten zu kennen, Wasastjerna[130]) zu ganz ähnlichen Ergebnissen gekommen. Er macht die oben erwähnte zweifelhafte Annahme, daß das H^+ nicht zur Refraktion beiträgt. An den Ionenrefraktionen findet er das von Cuthberson[131]) für die Edelgase aufgestellte Gesetz bestätigt, nach welchem die Atomrefraktionen von entsprechenden Gebilden der Neon-, Argon-, Krypton-, Xenon-Schale sich wie 1:4:6:10 verhalten.

Ferner hat Wasastjerna die Kelvinschen Überlegungen auf das Bohrsche Modell zu übertragen versucht. Es sei ein H-Atom gegeben, dessen Elektron auf der innersten Quantenbahn umläuft. Dann stellt sich diese Bahn im elektrischen Feld senkrecht zu diesem und der Kern wird aus der Bahnebene herausgezogen. Die rücktreibende Kraft ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Bahnradius mal dem Kosinus zwischen Radiusvektor und Feldrichtung, das gibt wieder (28), wo jetzt r der Radius der Elektronenbahn ist.

Man erkennt so den Zusammenhang, sieht allerdings nicht ein, daß die Formel allgemeingültig sein könnte. Wasastjerna hat für kompliziertere Bahntypen Annäherungsrechnungen durchgeführt, ebenso Überlegungen darüber, wie eine Ladungsänderung des Gebildes auf die Molekularrefraktion wirkt (durch Änderung der effektiven Kernladung) und mit der Erfahrung (z. B. Cl^- und Cl, der Gruppen $-CO\cdot O^-$ und $-CO\cdot O$) verglichen.

Einen Hinweis auf die allgemeinen Zusammenhänge ergibt vielleicht folgende Dimensionalbetrachtung: sucht man aus einer Länge r, e, h, m eine Größe der Dimension von $\mathfrak{p}\,(=r^3)$ herzustellen, so findet man

$$\mathfrak{p} \sim r^3 f\left(\frac{e^2 r m}{h^2}\right). \tag{29}$$

Setzt man nun $r=\frac{n^2h^2}{4\pi^2 e^2 m Z}$, so ist dies die Bohrsche Formel für den Radius der n-ten Quantenbahn bei der Kernladung Ze. Es wird also

$$\mathfrak{p} = r^3 f\left(\frac{n^2}{4\pi^2 Z}\right), \tag{30}$$

und so wird $f \sim 1$ für kleine Werte von $\dfrac{n^2}{4\pi^2 Z}$ plausibel.

Eine weitere Schwierigkeit der Methode besteht darin, daß meist nicht die statische Dielektrizitätskonstante, sondern der Brechungsindex bei der Wellenlänge λ gemessen wird. Dieser ist

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N'}{3} \mathfrak{p} \Sigma \frac{a_i}{1 - \dfrac{\lambda_i^2}{\lambda^2}},$$

wobei λ_i die Eigenwellenlängen, $\Sigma a_i = 1$ ist und a_i den Bruchteil bedeutet, den die i-te Elektronenart zu $\mathfrak{p}$ beiträgt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß man einen Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante bzw. Brechungsindex und Molekülgröße wohl verstehen kann, insofern in kleinen Atomen die Elektronen fester gebunden sind, daß aber theoretisch die wirkliche Abhängigkeit sich noch in keiner Weise deuten läßt, während die experimentellen Tatsachen manchmal auf eine nahe Beziehung hinzuweisen scheinen.

VII. Aussagen über Elektronenbahnen.

§ 22. Diamagnetische Eigenschaften (Methode 20).

Einen weiteren Aufschluß über Größen von Elektronenbahnen erhalten wir aus der Theorie des Diamagnetismus von Langevin[132]. Nach dieser ist der diamagnetische Effekt, der bewirkt, daß im Innern eines diamagnetischen Körpers eine Magnetisierung $\varkappa\mathfrak{H}$ auftritt ($\varkappa$, magnetische Suszeptibilität, hier kleiner als Null); hervorgerufen durch das Magnetfeld des „Extrastroms", der in den von den umlaufenden Elektronen gebildeten Elementarströmen durch das Einschalten des Magnetfeldes induziert wird und wegen der Widerstandslosigkeit der Stromkreise nicht abklingt. Daß es sich hierbei um Diamagnetismus handelt, folgt aus der Überlegung, daß der Extrastrom das Feld in der vom Strom umschlungenen Fläche zu schwächen sucht, es daher außen verstärkt (wie man sich an einer Zeichnung sofort klar macht), d. h. das magnetisierte Medium erhält an der Seite des erregenden Nordpols einen Nordpol, im Gegensatz zu den paramagnetischen und dielektrischen Erscheinungen.

Man erhält

$$\varkappa = -\frac{e^2}{4\pi m c^2} \Sigma F. \tag{31}$$

ΣF ist dabei die Summe der Flächeninhalte, die die einzelnen Elektronen umkreisen. Diese Flächen sind nach ihrem Betrag zu addieren, ohne Rücksicht auf gegenseitigen Winkel oder Umkreisungssinn, im Gegensatz zum Paramagnetismus, wo es sich um eine vektorielle Addition handelt, so daß sich beim Paramagnetismus die einzelnen Elektronen kompensieren können, hier aber stets verstärken. Das liegt daran, daß hier zwar die Wirkung des einzelnen Stromkreises auch $\sim \cos\vartheta$, aber auch die Stärke des induzierten Extrastromes $\sim \cos\vartheta$ ist. Man kann also, wenn man die Elektronengesamtzahlen kennt, die mittlere Fläche und daher den mittleren Abstand vom Mittelpunkt für ein Elektron berechnen, wie es zuerst Heydweiller[128]), dann ausführlicher Cabrera[133]) getan hat. Letzterer hat auch darauf hingewiesen, daß mit steigender Elektronenzahl die mittleren Flächen abnehmen müssen (da die meisten Elektronen innen sitzen). Pauli[134]) hat die Rechnung für die Edelgase durchgeführt und findet Werte, die etwa 3 mal größer sind als nach den sonst bekannten Atomdaten zulässig erscheint, was unerklärlich ist, wenn es nicht an fehlerhaften Messungen liegt. Zwar hatte auch Heydweillers Rechnung für H_2 zu große Werte ergeben, doch bezweifelt Pauli die Anwendbarkeit von (31) auf Moleküle, wo die mitbewegten Kerne ein anderes $\frac{e}{m}$ haben.

§ 23. Modellberechnungen (Methode 21).

Das einzige Gebilde, dessen Aufbau man in allen Einzelheiten mit Sicherheit kennt, ist das Wasserstoffatom[136]), ein Kern mit der Ladung 1, um den im unangeregten Zustand ein Elektron auf einer Kreisbahn mit der Quantenzahl 1 sich bewegt. Der Radius dieser Bahn ist

$$\frac{h^2}{4\pi^2 m_{el} e^2} = 0{,}537 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

die Umlaufsfrequenz

$$\frac{4\pi^2 m_{el} e^4}{h^3} = 6{,}54 \cdot 10^{15} \sec^{-1} = 2 \times \text{Rydbergfrequenz}.$$

Doch kommen praktisch freie Atome nicht vor. Das ursprünglich von Bohr gegebene Molekülmodell des Wasserstoffs aber ist heute allgemein verlassen, ebenso alle anderen nach diesem Schema gebauten Modelle. Pauli[137]) hat versucht, ein Modell für das H_2^+-Ion (zwei Kerne, ein Elektron) anzugeben.

Von anderen Elementen läßt sich das positive He^+ angeben, seine Dimensionen sind ein Viertel von denen des Wasserstoffatoms.

Landé[86, 138]) hat für eine Reihe von Ionen, bzw. Edelgasatomen Modelle konstruiert und in sehr mühevoller Arbeit durchgerechnet, die bestimmte Symmetrieeigenschaften haben. Ihre Größen stimmen mit den nach anderen Methoden gefundenen ganz gut überein, doch widerspricht ihr Bau den Prinzipien, die Bohr[4]) neuerdings aufgestellt hat.

VIII. Methoden zur Bestimmung von Trägheits- und elektrischen Momenten.

A. Trägheitsmomente[139]).

Die Methoden dieses Abschnittes beziehen sich nur auf Moleküle, die infolge ihrer Wärmebewegung rotieren. Die mechanische Größe, die als Systemeigenschaft die Rotation quantitativ bestimmt, ist das Trägheitsellipsoid, bzw. die drei Hauptträgheitsmomente. Für diese kommen als maßgebend nur die Atomkerne in Betracht, die Masse der Elektronen ist zu klein, um sich bemerkbar zu machen. In den einfachsten Fällen gestattet die Kenntnis des Trägheitsmomentes dann die Berechnung der Kernabstände.

§ 24. Optische Bestimmung aus den Bandenspektren[135]) (Methode 22).

Wir gehen wieder nur auf das Prinzipielle ein. Für die Rotation eines starren Körpers um seine Hauptträgheitsachse schreibt die Quantentheorie ein ganzzahliges Impulsmoment vor

$$J\omega = \frac{mh}{2\pi}, \qquad E = \frac{J\omega^2}{2} = \left(\frac{mh}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2J} \tag{32}$$

(J Trägheitsmoment, ω Winkelgeschwindigkeit, E kinetische Energie, m Rotationsquantenzahl). Die Rotationsquantenzahl m kann im allgemeinen nur um 1 springen, die Energiedifferenz zwischen alter und neuer Energie wird als „Rotationsspektrum" ausgesandt, das aus äquidistanten Linien der Frequenz[140])

$$\nu = \frac{1}{h}\,\frac{1}{2J}\,\frac{h^2}{4\pi^2}(2m+1) \tag{33}$$

besteht. Solche tief im Ultrarot (9—34 μ) sind bei Wasserdampf und HCl festgestellt.

Ferner ist es möglich, daß sich gleichzeitig mit der Rotationsquantenzahl auch die Schwingung der Kerne gegeneinander ändert. Die ausgestrahlte Frequenz wird dann höher, weil die gesamte Energiedifferenz auf einmal ausgestrahlt wird. So ergibt sich ein gegenüber

(33) kurzwelligeres Spektrum, das symmetrisch nach beiden Seiten Linien vom gleichen Abstand wie das reine Rotationsspektrum gibt (was sich bei H_2O experimentell bestätigt) von der Formel

$$\nu = \nu_k \pm \frac{h}{4\pi^2 J} m. \tag{34}$$

(Rotationsschwingungsspektren.) Heurlinger und Kratzer[141]) haben noch die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung berücksichtigt, da steigende Amplitude auch steigendes Trägheitsmoment bedeutet.

Kratzer hat dann gezeigt, wie die nicht genau quasielastische Kernbindung zu berücksichtigen ist, wodurch man eine Reihenentwicklung nach m und der Kernschwingungszahl erhält. Diese hat er an den Messungen von Imes[142]) auch gut bestätigt gefunden und konnte aus ihnen mit großer Genauigkeit das Trägheitsmoment von HF, HCl, HBr berechnen.

Ändert sich nun auch die Elektronenbewegung beim Quantensprung, so wird die Energiedifferenz bedeutend vermehrt, die Bande rückt ins sichtbare Gebiet. Beim Sprung ändert sich auch das Trägheitsmoment des Moleküls merklich, was das Auftreten eines in m quadratischen Gliedes von merkbarer Größe zur Folge hat. Die Formel lautet dann

$$\nu = \nu_{el} + \nu_k + \left(\frac{h}{4\pi^2 J} - 2a\right)m + \frac{h}{8\pi^2} m^2 \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J'} - \frac{8\pi^2}{h}[a - a']\right) \tag{35}$$

(a Wechselwirkungsglied).

Aus einer vollständig aufgelösten sichtbaren Bande lassen sich also die Trägheitsmomente der zugehörigen Quantenzustände berechnen, falls die theoretische Zuordnung der einzelnen Größen einwandfrei ist. Es kommt dabei hauptsächlich auf die richtige Numerierung m an, in welchem Punkt noch eine kleine Unsicherheit besteht[143]), die aber zahlenmäßig wenig ausmacht; das ändert auch noch die zuerst veröffentlichten Zahlen für die Halogenwasserstoffe ein wenig. Im übrigen ist diese Methode wohl die genaueste und sicherste, über die wir berichten können.

§ 25. Statistische Methoden.

Die statistischen Methoden lassen sich in zwei Gruppen teilen, je nachdem ob bei ihnen die Quantentheorie unwesentlich ist oder nicht, d. h. ob sie sich auf Verhältnisse bei hoher Temperatur, im „klassischen Gebiet", erstrecken oder nicht.

a) Die Methode der chemischen Konstante (Methode 23) beruht

darauf, daß die letztere Größe bei zweiatomigen Gasen außer dem Molekulargewicht und dem Trägheitsmoment nur universelle Konstante enthält. Die chemische Konstante C mißt die Entropie eines zweiatomigen Gases vom Druck einer Atmosphäre und der Temperatur $T=1$ (wenn dort die in c) geschilderten Erscheinungen noch nicht auftreten), bezogen auf die Entropie des Kondensats beim absoluten Nullpunkt nach der Formel

$$S_0 = 2{,}3\, RC - \frac{7}{2} R. \tag{36}$$

Diese Größe setzt sich aus einem von der fortschreitenden Bewegung herrührenden Teil[144])

$$S_{01} = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{\frac{3}{2}} R}{N h^3} \tag{36'}$$

(m Gewicht eines Moleküls) und einem von der Rotation herrührenden zusammen

$$S_{02} = R + R \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} J. \tag{36''}$$

In Summe wird

$$C = -1{,}608 + \frac{3}{2} \lg M + \lg \frac{8\pi^2 k}{h^2} J = 36{,}794 + \frac{3}{2} \lg M + \lg J. \tag{37}$$

Die chemische Konstante wird aus Dampfdrucken oder chemischen Gleichgewichten bestimmt, ist allerdings nicht sehr genau zu bestimmen (bei O_2 Schwankungen um 0,5[145])), was infolge des logarithmischen Zusammenhanges für J und damit den Abstand recht viel ausmacht. (Außerdem könnte die Formel eventuell um einen Summanden der Form $R \ln 2$ falsch sein[146])).

Über die theoretische Ableitung der Formel[147]) sei bemerkt, daß die chemische Konstante (genauer $e^{-\frac{\text{freie Energie}}{kT}}$) durch das Volumen im Phasenraum bestimmt wird, das dem Molekül zu seiner Bewegung zur Verfügung steht. Der Rotationsanteil nun ist die Kugeloberfläche, welche die Atomschwerpunkte bei der Rotation um den Molekülschwerpunkt beschreiben; diese Größe dividiert durch h^2 ergibt mit Berücksichtigung der von der kinetischen Energie herrührenden Bestandteile Formel (36″).

Die spezielle Art des Abfalls der spezifischen Wärme beim Einfrieren der Rotation bei sinkender Temperatur geht also gar nicht ein, dieselbe muß so verlaufen, daß sie bei hoher Temperatur das richtige Resultat ergibt, wenn wir nicht auf die Forderung verzichten wollen,

daß bei hoher Temperatur die klassische Theorie richtig ist. Die Zahlen von Langen[145]) sind auf den Abstand in der Tabelle umgerechnet. Über die Methode ist zusammenfassend zu sagen, daß sie zwar theoretisch gut begründet ist, aber die experimentelle Genauigkeit lange nicht genügt.

b) Die Methode der Energieverteilung im Rotationsspektrum (Methode 24) fragt, ohne sich um den Aufbau im einzelnen, um Linienabstände usw. zu kümmern, an welchen (symmetrischen) Stellen der Bande das Energiemaximum liegt. Nach der klassischen Theorie ist die Rotationsenergie eines Rotators mit zwei Freiheitsgraden bestimmt durch

$$dN = \frac{N_0 J}{RT} e^{-\frac{J\omega^2}{2kT}} \omega \, d\omega \tag{38}$$

Das Maximum liegt an der Stelle

$$\omega = \sqrt{\frac{kT}{J}} \tag{39}$$

Identifiziert man nach der klassischen Theorie die Rotationsfrequenz mit dem in der Frequenzskala gemessenen Abstand von der Symmetrielinie, so wird

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{J}}; \tag{40}$$

nach der Quantentheorie hat man die Formel im wesentlichen beizubehalten und ω durch $\frac{h}{2\pi J} m$ zu ersetzen.

Das Maximum liegt dann ungefähr bei

$$m = \frac{2\pi J}{h}\sqrt{\frac{kT}{J}} \tag{41}$$

und die intensivste Stelle ungefähr (bei größeren m) an der gleichen Stelle wie nach der klassischen Theorie[139, 148]).

c) Die Methode der Berechnung aus dem Abfall der spezifischen Wärmen (Methode 25) ließ sich bisher nur bei H_2 durchführen, weil nur bei diesem Gas genügend tiefe Temperaturen von Eucken[149]) erreicht werden konnten. Die Theorie hat lange zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß gegeben. Zwar sind die möglichen Energiewerte, die ein Rotator annehmen kann, durch (32) bestimmt, aber die sogen. Gewichte, d. h. die apriori-Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände, blieben lange strittig. Schließlich ist die Entscheidung dahin gefallen, daß für hohe Quantenzahlen das klassische Resultat (38) (s. auch 41)

gelten muß, aber die Quantenzahl null auszuscheiden ist[139, 150]). Das Resultat scheint verläßlich, doch sind andere Gase wohl kaum genügend abkühlbar, um auch sie messen zu können.

Der Vergleich der aus den chemischen Konstanten erhaltenen absoluten Zahlen mit den von Eucken[139]) aus den gleichen Messungen unter der Annahme eines Energieabfalls nach der Einsteinschen Formel relativ zueinander berechneten zeigt, daß die Euckenschen Trägheitsmomente alle um den Faktor 1,4 größer sind, was daher rührt, daß Eucken von dem optisch bestimmten Trägheitsmoment des CO $14{,}7 \cdot 10^{-40}$ ausgeht, wofür wir $10 \cdot 10^{-40}$ erhalten haben.

Der Vergleich des aus der chemischen Konstanten bestimmten Trägheitsmoments von H_2 $0{,}964 \cdot 10^{-41}$ mit dem aus dem Viellinienspektrum[135]) berechneten Wert $1{,}9 \cdot 10^{-41}$ und dem aus der spezifischen Wärme[150]) berechneten Wert $2{,}1 \cdot 10^{-41}$ scheint mir dafür zu sprechen, daß bei Wasserstoff die Entropiekonstante um R ln 2, die chemische also um log 2 zu groß berechnet ist, d. h. daß H_2 die „Symmetriezahl 2" hat[146]).

B. § 26. Elektrische Momente (Methode 26).

Für diejenigen Moleküle, die Dipole sind, läßt sich aus der Dielektrizitätskonstante und ihrer Temperaturabhängigkeit die Größe des elektrischen Dipols bestimmen. Allerdings bestehen bei zweiatomigen Molekülen bezüglich des Zahlenfaktors noch Unsicherheiten[151]), die sich auf den Einfluß der Quantentheorie auf diejenigen Lagen beziehen, die das Molekül zum Feld einnehmen kann (kontinuierlich oder quantenhaft).

Nimmt man aber diese Zahlen als sicher an, so kann man im Fall zweiatomiger Moleküle den Abstand der elektrischen Schwerpunkte berechnen. Bei zweiatomigen streng heteropolaren Verbindungen, bei denen man also auf die Anwesenheit von Ionen im Molekül rechnen kann, erhält man daraus den Abstand der Atomschwerpunkte unter der Annahme, daß das Elektronengebäude nicht zu stark einseitig verzerrt ist. Infolge der Verzerrung kann das elektrische Moment den Abstand der Kerne als zu klein erscheinen lassen. Nimmt man beim H_2O-Molekül eine dreieckige Form an, so ergibt sich der Abstand der Verbindungslinie der H^+-Kerne vom O-Kern zu 0,2 A.-E. Würde man versuchen, aus der bekannten Ionisierungsarbeit[152]) der gasförmigen Halogenwasserstoffe nach der Formel $\frac{e^2}{r}$ den Kernabstand zu berechnen, so ergibt sich ein (im Vergleich zum optisch bestimmten § 24) um 10—20 Proz. zu kleiner Wert, d. h. ein Zehntel bis ein Fünftel der

Ionisierungsarbeit stammt von der (infolge des punktförmigen H-Kernes offenbar sehr großen) Deformationsenergie.

IX. Zusammenfassung.

§ 27. Die Raumerfüllung.

R. Lorenz[84]) sieht das Verhältnis des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes zu dem vom massiven Körper eingenommenen Volum, der Raumbeanspruchung, als charakteristisch für die verschiedenen Zustandsgleichungen an und nennt diese Größe die Raumerfüllungszahlen. Wir geben daher im folgenden diese an (nach Lorenz mit einigen Ergänzungen).

Starre Kugeln	Tetraedrische Packung	0,74
	Einfaches kubisches Gitter	0,53
	Flächenzentriertes kubisches Gitter	0,74
	Raumzentriertes „ „	0,68
Volum beim absoluten Nullpunkt	nach van der Waals	0,25
	nach Wohl	0,25
Beim kritischen Punkt	nach van der Waals	$0{,}08_3$
	nach Wohl	$0{,}06_3$

Raumerfüllung großer Ionen.

Atomzahl	Einwertige Kationen	Atomzahl	Einwertige Anionen	Atomzahl	Komplexionen
6	0,57	7	0,654		
10	0,32	10	0,666	17	0,41
20	0,31	20	0,676	24	0,51
30		28	0,682	31	0,58
44	0,53	40	0,590	45	0,72

Die Kritik der Methoden ist an den betreffenden Stellen gegeben.

§ 28. Allgemeine Übersicht.

Wenn wir noch einmal die besprochenen Methoden zusammenfassend beurteilen, so ergibt die Bewegung langsamer Elektronen und die innere Reibung sicher zu messende Werte für den Querschnitt, den das einzelne Molekül im Mittel als Hindernis dem bewegten Teilchen entgegenstellt, wobei dieser Querschnitt mit der Art und Geschwindigkeit des bewegten Teilchens sich ändert. Die kritischen Daten ergeben wohl relativ zueinander ziemlich sichere Werte für den Raum, den ein Teilchen einnimmt (d. h. für ein anderes der gleichen

Art undurchdringlich macht), wenn man Stoffe mit nicht zu extremen kritischen Daten vergleicht, während die Absolutwerte unsicher sind und vielleicht auch noch Stoffe mit und ohne Dipolen getrennt behandelt werden müssen. Die Messungen der Abweichungen verdünnter Gase vom Idealzustand werden bei einer hoffentlich bald erreichten Klärung der Theorie auch richtige Absolutwerte geben. Die aus der Reibung und den kritischen Daten nach van der Waals berechneten Radien stimmen recht gut überein.

In Kristallen kann man nach Bragg die Abstände der Ionen durch Aneinanderlegen starrer Kugeln ganz gut darstellen, wenn man darauf achtet, nur wirklich gleiche und gleichgebundene Ionen zu identifizieren (z. B. nicht Ionen und Metallatome) und Extreme (AgJ) ausschließt. Da alles auf der Additivität beruht, kann man nur Summen, bzw. Differenzen solcher „Wirkungssphärenradien" erhalten. Die Versuche, aus den Gitterabständen auf die wahre Ionengröße zu schließen, sind wohl als vorläufige bis zur vermehrten Kenntnis der zwischen den Ionen herrschenden Kräfte anzusehen, doch dürften sie die Abstufung der Radien zweifellos richtig wiedergeben.

Was die Methoden betrifft, die sich auf Messungen an Flüssigkeiten, besonders Lösungen beziehen, so wird man keiner der Zahlen absolute Bedeutung beimessen können, außer Beweglichkeitsmessungen an großen Kolloidteilchen. Vergleicht man Messungen nach einer Methode untereinander, so hat dies wohl einen Sinn, aber meist ist nicht genau zu fixieren, welche Bedeutung die betreffende Größe hat. Das liegt natürlich an dem Mangel einer halbwegs vollständigen kinetischen Theorie der Flüssigkeiten und diese Lücke wird vermutlich nicht so bald ausgefüllt werden. Vom theoretischen Standpunkt aus überraschend ist die gute, oft bis ins einzelne gehende Übereinstimmung zwischen den aus der Molekularrefraktion und den nach anderen Verfahren berechneten Werten. Wenn man bei den organischen Molekülen, deren prozentische Zusammensetzung ja nicht sehr stark variiert, das Parallelgehen von Molekularrefraktion und Größe als Parallelgehen beider mit der Atomzahl ansehen darf, andererseits bei Elementen und Salzen einen Zusammenhang zwischen Größe und Bindungsfestigkeit des Valenzelektrons erkennen kann, so geht doch die Übereinstimmung über das so zu Erwartende wesentlich hinaus. Von Seite der Theorie ist also eine Abschätzung des Wertes dieser Methode momentan nicht zu geben.

Die noch übrigen Verfahren sind vorderhand nur für Spezialzwecke verwendbar, die richtige Modellrechnung scheitert an den mathemati-

schen Schwierigkeiten, für die Röntgenbestimmung ist noch eine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit notwendig, prinzipiell sind aber beide Methoden einwandfrei. Die diamagnetischen Bestimmungen geben nur Mittel für alle Elektronen und sind vorderhand noch mit den prinzipiellen Unsicherheiten der Theorie des Magnetismus behaftet.

Im Gegensatz zu den anfangs besprochenen Erscheinungen, die auf die Bestimmung des von außen undurchdringlichen Raumes abzielen, und denjenigen, welche sich mit den Elektronenbahnen beschäftigen, geben die nun zu betrachtenden den Kernabstand. Hierbei gehören die optischen Messungen und besonders die auf die Feinstruktur gegründeten zu den weitaus genauesten und sichersten, erfordern aber für jeden einzelnen Stoff eine sehr erhebliche experimentelle und theoretische Arbeit und lassen sich nicht an allen durchführen. Die Berechnungen aus der chemischen Konstanten sind noch mit verhältnismäßig großen Meßfehlern behaftet und leiden unter der Unbestimmtheit eines ganzzahligen Faktors. Die Länge des elektrischen Dipols endlich hängt von Kernabstand und den Elektronenbahnen ab und kann durch Deformation der letzteren kleiner sein als der Kernabstand.

Vergleichungen der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen sind schon sehr oft durchgeführt worden; wir wollen die zahlreichen diesbezüglichen Arbeiten nicht zitieren, müssen aber noch auf einen Punkt eingehen. Man kann sich auf Grund der Arbeit[39]) von Fajans und Herzfeld leicht ausrechnen, daß ein Kristall, dessen beide Ionen gleiche Größe wie die Argonatome (d. h. das arithmetische Mittel zwischen K^+ und Cl^-) hätten, einen Gitterabstand von 3,054 A.-E. besitzen würde. Nimmt man die abstoßenden Kräfte nach dem Bornschen Ansatz $\sim \frac{1}{r^{10}}$, so kann man sich leicht überschlagen, wie nahe sich solche Atome kommen könnten, wenn sie statt sich elektrostatisch anzuziehen, bloß durch Temperaturbewegung aufeinander zustürzen, und zwar natürlich wieder Seite gegen Seite. Es ergibt sich 4,913 A.-E., also als Radius etwa für die Bestimmung aus der Gasisotherme und inneren Reibung 2,46. Die wirklich nach diesen Methoden erhaltenen Größen sind aber fast die Hälfte, und das könnte bedeuten, daß beim Stoß eben die Anziehungskräfte die Wirkung der kinetischen Energie unterstützen. Daß allerdings eine Annäherung auf etwa 2,9 A.-E., d. h. näher als im Gitter, erfolgen sollte, ist erstaunlich; setzt man die von Zwicky aus der Isotherme berechnete potentielle Energie bei der Berührung $kT_0 = k \cdot 540$ ein, so erhält man als Minimalabstand 4,15, als Radius 2,07, also noch immer viel mehr als den Erfahrungswert. Es

scheinen mir nur folgende Lösungsmöglichkeiten vorzuliegen. Entweder stoßen im Gas die Atome auch in Richtungen zusammen, die im Kristall verboten sind und eine viel größere Annäherung gestalten. Das scheint nur dann möglich, wenn das Auftreten dieser Richtungen im Kristall durch Phasenbeziehungen zwischen den Elektronenbahnen verhindert würde, die sich beim Zusammenstoß noch nicht eingestellt haben. Oder die Abstoßungskräfte sind im Kristall und Gas auch bei gleicher Lage verschieden und zwar im Kristall größer, was wieder nur an den erwähnten Phasenbeziehungen liegen kann. Oder endlich, die Ionen bzw. Atome nähern sich noch wesentlich mehr dem Begriff des elastischen harten Körpers als dem Potenzgesetz $\frac{1}{r^9}$ entspricht, so daß die Annäherung im Gas (schwache Kräfte) und im Kristall (starke Coulombsche) praktisch gleich ist. Westphal[153]) hat ähnliche Betrachtungen über die Radien aus der inneren Reibung und die nach Bragg berechneten angestellt, da es hier aber auf die Absolutwerte ankommt, die bei Bragg für die elektronegativen Elemente zu klein sind, so sind seine Schlußfolgerungen andere.

Die Aufklärung obiger Schwierigkeit ist für die Theorie der Kristallgitter von größter Wichtigkeit.

München, Chemisches Laboratorium der bayr. Akademie der Wiss., Physik. chem. Abteilung.

(Eingegangen 4. Januar 1923.)

Radioaktive Konstanten nach dem Stand von 1923.

Von **Stefan Meyer.**

Literaturnachweis*).

1. S. C. Lind und L. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1170, 1920.
2. A. Piccard und E. Stahel, Arch. Sc. phys. et nat. (5) **3**, 541, 1921.
3. W. Bothe und G. Lechner, Z. f. Phys. **5**, 335, 1921.
4. H. Geiger, Z. f. Phys. **8**, 45, 1921.
5. O. Hahn u. L. Meitner, Ber. D. Chem. Ges. **54**, 69, 1921.
6. O. Hahn, Die Naturw. **9**, 84, 236, 1921; Ber. D. Chem. Ges. **54**, 1131, 1921; Phys. Z. **23**, 146, 1922; Z. phys. Chem. **103**, 461, 1923.

*) Die Literatur bis 1920 vgl. diese Zeitschr. **17**, 80, 1920.

7. G. H. Henderson, Phil. Mag. (6) **42**, 538, 1921.
8. E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **41**, 570, 1921.
9. A. B. Wood, Phil. Mag. (6) **41**, 575, 1921.
10. A. Piccard u. E. Stahel, Phys. Z. **23**, 1, 1922; **24**, 80, 1923.
11. A. G. Shenstone und H. Schlundt, Phil. Mag. (6) **43**, 1038, 1922.
12. E. Rutherford, J. de Phys. (6) **3**, 146, 1922.
13. G. A. Sutherland und L. H. Clark, Proc. Phys. Soc. London **34**, 51, 1922.
14. Hilda Fonovits-Smereker, Mitt. Radium-Inst. Nr. 146; Wien. Ber. **131**, 355, 1922.
15. O. Hahn und L. Meitner, Z. f. Phys. **8**, 202, 1922.
16. G. Kirsch, Mitt. Radium-Inst. Nr. 150; Wien. Ber. **131**, 551, 1922; Die Naturw. **11**, 372, 1923.
17. Irene Curie, C. R. **175**, 220, 1922.
18. C. W. van der Merwe, Phil. Mag. (6) **45**, 379, 1923.
19. C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 261, 1921; **101**, 1, 1922; Nature **109**, 289, 667, 1922; Cambr. Proc. **21**, 121, 1922; Z. f. Phys. **10**, 303, 1922.
    J. Chadwick und C. D. Ellis, Nature **110**, 758, 1922.
20. L. Meitner, Z. f. Phys. **9**, 131, 145, 1922; **11**, 35, 1922; Die Naturwiss. **10**, 381, 1922.
21. J. A. Gray und A. V. Douglas, Phys. Rev. (2) **19**, 432, 1922.
22. E. Mühlestein, Arch. Sc. phys. et. nat. Genf (5) **4**, 38, 1922.
23. H. Rausch v. Traubenberg, Z. f. Phys. **5**, 396, 404, 1921; Phys. Z. **22**, 587, 1921.
24. I. Curie und G. Fournier, C. R. **176**, 1301, 1923.

Seit dem Erscheinen der Tabellen im Jahre 1920 sind nur einzelne Angaben der Zerfallskonstanten zu ändern; durchgreifende Neubestimmungen liegen für die Reichweiten und Ionenzahlen vor. Die ausgezeichneten Forschungen von C. D. Ellis und von Lise Meitner über β—γ-Strahlen können hier nicht aufgenommen werden, sie würden ein eigenes Referat beanspruchen. Nicht berücksichtigt wurde die Zerfallskonstante für UX_1 (2) $[T = 24{,}52\ d]$ wegen möglicherweise vorhandener verlangsamender Störungen; das problematische UV $[T = 48\ d]$ (10) sowie das bisher nur theoretisch erschlossene ThU $[T = 63 \cdot 10^6\ a]$ (16); endlich die noch nicht eindeutig einreihbaren C'''-Produkte $[ThC'''$ mit $R = 11{,}3$ cm, RaC''' mit $R = 9$ cm$]$ (8, 9, 12).

Auf einige Angaben über Reichweiten von α- und β-Strahlen in verschiedenen Materialien (18), (21), (22), (23) sei nur hingewiesen.

Im Folgenden bedeuten T die Halbierungszeit, λ die Zerfallskonstante, τ die mittlere Lebensdauer (a = Jahre; d = Tage; h = Stunden; m = Minuten; s = Sekunden); v die Anfangsgeschwindigkeit der

Korpuskeln, wobei für die β-Strahlen nur die Extreme angegeben sind; R_0 die Reichweite bei 0° Celsius und 760 mm; k die Zahl der von einer α-Partikel auf ihrer Bahn in Luft erzeugten Ionenpaare; μ den Absorptionskoeffizienten im allgemeinen für Aluminium (wo *Pb* als Absorbens gewählt ist, wurde dies beigefügt); D die Halbierungsdicke. γ-Strahlung muß zwar zu allen Korpuskularstrahlen vorhanden sein, sie ist jedoch nur angeführt, wo derzeit Konstanten dafür angebbar sind.

Als Grundzahlen gelten:

das Verhältnis Radium : Uran $= 3{,}33 \cdot 10^{-7}$; bzw. nach (1) $3{,}40 \cdot 10^{-7}$;

die von 1 g Radium sekundlich emittierte Anzahl von α-Teilchen $Z = 3{,}72 \cdot 10^{10}$;

die Beziehungen: $v^3 = 1{,}0758 \cdot 10^{27} R_0$; $v = 1{,}0246 \cdot 10^9 R_0^{1/3}$ bezogen auf die Daten von $Ra\,C'$;

$$R_{15^\circ} = 1{,}055\, R_0;\; R_{20^\circ} = 1{,}073\, R_0;$$

$k = 6{,}253 \cdot 10^4 R_0^{2/3}$ bezogen auf die Daten für $Ra\,C'$ [$k = 2{,}20 \cdot 10^5$, $R_0 = 6{,}60$] (in den Tabellen daneben in Klammer $k = 6{,}735 \cdot 10^4 R_0^{2/3}$ bezogen auf die ältere Angabe für $Ra\,C'$ $k = 2{,}37 \cdot 10^5$);

1 Curie $= 6{,}56 \cdot 10^{-6}$ g $Ra\,Em = 0{,}663$ mm³ $Ra\,Em_0^{760}$ liefert bei Vollausnützung sämtlicher α-Strahlen (allein, ohne die Folgeprodukte) ein Stromäquivalent von $2{,}75 \cdot 10^6$ stat. Einh.;

1 Mache-Einheit (M.-E.) entspricht $3{,}64 \cdot 10^{-10}$ Curie/Liter;

1 Eman $= 10^{-10}$ Curie;

1 g *Ra* (ohne Folgeprodukte) hat ein α-Stromäquivalent von $2{,}41 \cdot 10^6$ stat. Einh.;

1 g *Po* entspricht $1{,}22 \cdot 10^{10}$ stat. Einh.; für einseitig gemessene Poloniumstrahlung entspricht 1 stat. Einh. $1{,}65 \cdot 10^{-10}$ g *Po*;

die Wärmeentwicklung von 1 g *Ra* ohne Folgeprodukte beträgt stündlich 25,2 cal; die Wärmeentwicklung von 1 g *Ra* mit den Folgeprodukten bis inkl. $Ra\,C$.. 136 cal;

die Zerfallswahrscheinlichkeiten von U_{II} und $Ra\,C'$ sind aus der Geiger-Nuttallschen Beziehung $\log \lambda = A + B \log R_0$ berechnet. Für die Uran-Radiumfamilie ist $A = -41{,}5$, $B = 60$. (Für die *Th*- und *Ac*-Familien läßt sich derzeit diese Beziehung nicht eindeutig auswerten);

das Elementarquantum $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh.;

die Loschmidtsche Zahl pro 1 cm³.. $2{,}71 \cdot 10^{19}$, bzw. bezogen auf das Mol $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$.

Radioaktive Konstanten des „Uran".

Substanz	Symbol, Atomgewicht, Ordnungszahl	T	λ	τ	Strahlen	v in cm/sec	R_0 in cm Luft	$k \cdot 10^{-5}$	μ in cm^{-1} Al	D in cm Al	Im Gleichgewicht vorhandene Gewichtsmenge	Literatur
Uran I	UI 238,18 92	$4{,}3 \cdot 10^{9}\,a$ $1{,}4 \cdot 10^{17}\,s$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}\,a^{-1}$ $5 \cdot 10^{-18}\,s^{-1}$	$6{,}3 \cdot 10^{9}\,a$ $2 \cdot 10^{17}\,s$	α — —	$1{,}40 \cdot 10^{9}$ — —	2,53 — —	1,16 (1,25) — —	— — —	— — —	1,00	1.4.14
Uran X_1	UX_1 234 90	$23{,}8\,d$ $2{,}06 \cdot 10^{6}\,s$	$2{,}90 \cdot 10^{-2}\,d^{-1}$ $3{,}37 \cdot 10^{-7}\,s^{-1}$	$34{,}4\,d$ $2{,}97 \cdot 10^{6}\,s$	— β γ	— $1{,}44$—$1{,}77 \cdot 10^{10}$ —	— — —	— — —	— 460 24; 0,7	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ $2{,}9 \cdot 10^{-2}$; 0,99	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	2
Uran X_2 (Brevium) ca. 99,65 %	UX_2 234 91	$1{,}14\,m$ $68\,s$	$0{,}61\,m^{-1}$ $0{,}010\,s^{-1}$	$1{,}64\,m$ $98\,s$	— β γ	— $2{,}46$—$2{,}88 \cdot 10^{10}$ —	— — —	— — —	— 18 0,14	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$ 4,95	$4{,}9 \cdot 10^{-16}$	2
Uran Z (ca. 3,5 ‰)	UZ ? 91	$6{,}7\,h$ $2{,}4 \cdot 10^{4}\,s$	$0{,}103\,h^{-1}$ $2{,}87 \cdot 10^{-5}\,s^{-1}$	$9{,}7\,h$ $3{,}5 \cdot 10^{4}\,s$	— β —	— ? —	— — —	— — —	170—58	$4 \cdot 10^{-3}$—$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	ca. $6 \cdot 10^{-16}$	6
Uran II	UII 234 92	ca. $10^{6}\,a$ ca. $3{,}5 \cdot 10^{13}\,s$	ca. $6 \cdot 10^{-7}\,a^{-1}$ „ $2 \cdot 10^{-14}\,s^{-1}$	ca. $1{,}5 \cdot 10^{6}\,a$ „ $5 \cdot 10^{13}\,s$	α — —	$1{,}46 \cdot 10^{9}$ — —	2,91 — —	1,27 (1,37) — —	— — —	— — —	ca. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$	4. 14
Uran Y (ca. 3 %)	UY 230 90	$24{,}6\,h$ $8{,}86 \cdot 10^{5}\,s$	$2{,}82 \cdot 10^{-2}\,h^{-1}$ $7{,}81 \cdot 10^{-6}\,s^{-1}$	$35{,}5\,h$ $1{,}28 \cdot 10^{5}\,s$	— β —	— —	— —	— —	— ca. 300	— ca. $2{,}3 \cdot 10^{-3}$	ca. $2 \cdot 10^{-14}$	15

Radioaktive Konstanten

Substanz	Symbol, Atomgewicht, Ordnungszahl	T	λ	τ	Strahlen	v in cm/sec
Ionium	*Io* 230 90	$9 \cdot 10^4\,a$ $2{,}8 \cdot 10^{12}\,s$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}\,a^{-1}$ $2{,}4 \cdot 10^{-13}\,s^{-1}$	$1{,}3 \cdot 10^5\,a$ $4{,}1 \cdot 10^{12}\,s$	α — γ	$1{,}48 \cdot 10^9$ — —
Radium	*Ra* 226,0 88	$1580\,a$ $4{,}99 \cdot 10^{10}\,s$	$4{,}38 \cdot 10^{-4}\,a^{-1}$ $1{,}39 \cdot 10^{-11}\,s^{-1}$	$2280\,a$ $7{,}21 \cdot 10^{10}\,s$	α β γ	$1{,}51 \cdot 10^9$ $1{,}56 \cdot 10^{10}$; $1{,}95 \cdot 10^{10}$ —
Radium-Emanation	*Ra Em* 222 86	$3{,}81\,d$ $3{,}29 \cdot 10^5\,s$	$0{,}182\,d^{-1}$ $2{,}106 \cdot 10^{-6}\,s^{-1}$	$5{,}50\,d$ $4{,}75 \cdot 10^5\,s$	α — —	$1{,}61 \cdot 10^9$ — —
Radium *A*	*Ra A* 218 84	$3{,}0\,m$ $180\,s$	$0{,}231\,m^{-1}$ $3{,}85 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$	$4{,}33\,m$ $260\,s$	α — —	$1{,}69 \cdot 10^9$ — —
Radium *B*	*Ra B* 214 82	$26{,}8\,m$ $1{,}61 \cdot 10^3\,s$	$2{,}59 \cdot 10^{-2}\,m^{-1}$ $4{,}31 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$	$38{,}7\,m$ $2{,}32 \cdot 10^3\,s$	— β γ	— $1{,}08$—$2{,}41 \cdot 10^{10}$ —
Radium *C*	*Ra C* 214 83	$19{,}5\,m$ $1{,}17 \cdot 10^3\,s$	$3{,}55 \cdot 10^{-2}\,m^{-1}$ $5{,}93 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$	$28{,}1\,m$ $1{,}69 \cdot 10^3\,s$	α β γ	$(1{,}57 \cdot 10^9)$ $2{,}4$—$2{,}94 \cdot 10^{10}$ —
Radium *C'* (99,96 Proz.)	*Ra C'* 214 84	ca. $1{,}5 \cdot 10^{-8}\,s$	ca. $4{,}5 \cdot 10^7\,s$	ca. $2{,}2 \cdot 10^{-8}\,s$	α — —	$1{,}922 \cdot 10^9$ — —
Radium *C''* (0,04 Proz.)	*Ra C''* 210 81	$1{,}32\,m$ $79{,}2\,s$	$0{,}525\,m^{-1}$ $8{,}7 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$	$1{,}90\,m$ $115\,s$	— β γ	— —
Radium *D* (Radioblei)	*Ra D* 210 82	$16\,a$ $5{,}05 \cdot 10^8\,s$	$4{,}33 \cdot 10^{-2}\,a^{-1}$ $1{,}37 \cdot 10^{-9}\,s^{-1}$	$23\,a$ $7{,}3 \cdot 10^8\,s$	— β γ	— $9{,}9 \cdot 10^9$; $1{,}21 \cdot 10^{10}$ —
Radium *E*	*Ra E* 210 83	$4{,}85\,d$ $4{,}19 \cdot 10^5\,s$	$0{,}143\,d^{-1}$ $1{,}66 \cdot 10^{-6}\,s^{-1}$	$7{,}0\,d$ $6{,}05 \cdot 10^5\,s$	— β γ	— um $2{,}31 \cdot 10^{10}$ —
Radium *F* (Polonium)	*Ra F (Po)* 210 84	$136{,}5\,d$ $1{,}18 \cdot 10^7\,s$	$5{,}08 \cdot 10^{-3}\,d^{-1}$ $5{,}88 \cdot 10^{-8}\,s^{-1}$	$197\,d$ $1{,}70 \cdot 10^7\,s$	α — γ	$1{,}59 \cdot 10^9$ — —
Radium *G* (Uranblei)	*Ra G* 206,0 82	—	stabil	—	—	—

der Ionium-Radium-Familie.

R_0 in cm Luft	$k \cdot 10^{-5}$	μ in cm *Al*	*D* in cm *Al*	Im Gleichgewicht vorhandene Gewichtsmenge	Literatur
3,03	1,31 (1,41)	—	—		
—	—	—	—	58	4. 14
—	—	1088; 22,7; 0,408	$0,64 \cdot 10^{-3}$; $3,05 \cdot 10^{-2}$; 1,69		
3,21	1,36 (1,47)	—	—		
—	—	312	$2,22 \cdot 10^{-3}$	1,00	4. 14
—	—	354; 16,3; 0,27	$1,96 \cdot 10^{-3}$; $4,25 \cdot 10^{-2}$; 2,55		
3,91	1,55 (1,67)	—	—		
—	—	—	—	$6,50 \cdot 10^{-6}$	3. 4. 14
—	—	—	—		
4,48	1,70 (1,83)	—	—		
—	—	—	—	$3,54 \cdot 10^{-9}$	4. 14
—	—	—	—		
—	—	—	—		
—	—	890; 77; 13,1	$8 \cdot 10^{-4}$; $9 \cdot 10^{-3}$; $5,3 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$	20
—	—	230; 40; 0,57	$3 \cdot 10^{-3}$; $1,73 \cdot 10^{-2}$; 1,22		
(3,6)?	1,47? (1,58?)	—	—		
—	—	50; 13,5	$1,39 \cdot 10^{-2}$; $5,13 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	
—	—	0,23; 0,127	3,0; 5,5		
6,60	2,20 (2,37)	—	—		
—	—	—	—	ca. $5 \cdot 10^{-18}$	4. 7. 14
—	—	-	—		
—	—	—	—		
—	—			$6 \cdot 10^{-13}$	
—	—	1,49; 0,533 *Pb*	0,47; 1,30 *Pb*		
—	—	—	—		
—	—	5500	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,41 \cdot 10^{-3}$	20
—	—	45; 0,99	$1,54 \cdot 10^{-2}$; 0,70		
—	—	—	—		
—	—	43	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,77 \cdot 10^{-6}$	24
—	—	(45; 0,99) 0,24	($1,54 \cdot 10^{-2}$; 0,70) 2,89		
3,72	1,50 (1,62)	—	—		
—	—	—	—	$2,19 \cdot 10^{-4}$	4. 14. 17
—	—	585	$1,18 \cdot 10^{-3}$		
—	—	—	—	—	

Radioaktive Konstanten

Substanz	Symbol, Atomgewicht, Ordnungszahl	T	λ	τ	Strahlen	v in cm/sec
Protactinium	*Pa* 231±1 91	$1{,}2\cdot10^4\,a$ $3{,}8\cdot10^{11}\,s$	$6\cdot10^{-4}\,a^{-1}$ $1{,}9\cdot10^{-12}\,s^{-1}$	$1{,}7\cdot10^4\,a$ $5{,}4\cdot10^{11}\,s$	α — —	$1{,}55\cdot10^9$ — —
Actinium	*Ac* 227±1 89	$20\,a$ $6{,}3\cdot10^8\,s$	$3{,}4\cdot10^{-2}\,a^{-1}$ $1{,}08\cdot10^{-9}\,s^{-1}$	$29\,a$ $9{,}2\cdot10^8\,s$	— β —	— — —
Radioactinium	*Rd Ac* 227±1 90	$18{,}9\,d$ $1{,}63\cdot10^6\,s$	$3{,}66\cdot10^{-2}\,d^{-1}$ $4{,}24\cdot10^{-7}\,s^{-1}$	$27{,}3\,d$ $2{,}36\cdot10^6\,s$	α β γ	$1{,}68\cdot10^9$ $1{,}14; 1{,}26; 1{,}47; 1{,}95\cdot10^{10}$ —
Actinium X	*Ac X* 223±1 88	$11{,}2\,d$ $9{,}7\cdot10^5\,s$	$6{,}17\cdot10^{-2}\,d^{-1}$ $7{,}14\cdot10^{-7}\,s^{-1}$	$16{,}2\,d$ $1{,}40\cdot10^6\,s$	α — —	$1{,}65\cdot10^9$ — —
Actinium-Emanation	*Ac Em* 219±1 86	$3{,}92\,s$	$0{,}177\,s^{-1}$	$5{,}66\,s$	α — —	$1{,}81\cdot10^9$ — —
Actinium A	*Ac A* 215±1 84	$2\cdot10^{-3}\,s$	$3{,}5\cdot10^2\,s^{-1}$	$3\cdot10^{-3}\,s$	α — —	$1{,}89\cdot10^9$ — —
Actinium B	*Ac B* 211±1 82	$36{,}1\,m$ $2{,}17\cdot10^3\,s$	$1{,}92\cdot10^{-2}\,m^{-1}$ $3{,}20\cdot10^{-4}\,s^{-1}$	$52{,}1\,m$ $3{,}13\cdot10^3\,s$	— β γ	— —
Actinium C	*Ac C* 211±1 83	$2{,}16\,m$ $130\,s$	$0{,}321\,m^{-1}$ $5{,}35\cdot10^{-3}\,s^{-1}$	$3{,}12\,m$ $187\,s$	α β —	$1{,}78\cdot10^9$ —
Actinium C' (0,16 Proz.)	*Ac C'* 211±1 84	ca. $5\cdot10^{-3}\,s$	ca. $140\,s^{-1}$	ca. $7\cdot10^3\,s$	α? — —	$(1{,}9\cdot10^9)$ — —
Actinium C'' (99,84 Proz.)	*Ac C''* 207±1 81	$4{,}76\,m$ $286\,s$	$0{,}146\,m^{-1}$ $2{,}43\cdot10^{-3}\,s^{-1}$	$6{,}87\,m$ $412\,s$	— β γ	— $1{,}8; 1{,}98; 2{,}22; 2{,}73\cdot10^{10}$ —
Actinium D (Actiniumblei)	*Ac D* 207±1 82	—	stabil (?)	—	—	—

der Actinium-Familie.

R_0 in cm Luft	$k \cdot 10^{-5}$	μ in cm Al	D in cm Al	Im Gleichgewicht zu $Ra = 1$ vorhandene Gewichtsmenge	Literatur
3,48 — —	1,44 (1,55) — —	— — —	— — —	ca. 0,2	4. 5. 14
— — —	— — —	— — —	— — —	$4 \cdot 10^{-4}$	
4,43 — —	1,69 (1,82) — —	— 175 25; 0,19	— $4 \cdot 10^{-3}$ $2{,}77 \cdot 10^{-2}$; 3,65	10^{-6}	4. 14
4,14 — —	1,61 (1,74) — —	— — —	— — —	$6 \cdot 10^{-7}$	4. 14
5,49 — —	1,95 (2,10) — —	— — —	— — —	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	4. 14
6,24 — —	2,12 (2,28) — —	— — —	— — —	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	4. 14
— — —	— — —	— groß 120; 31; 0,45	— klein $5{,}77 \cdot 10^{-3}$; $2{,}33 \cdot 10^{-2}$; 1,54	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	
5,22 — —	1,88 (2,03) — —	— — —	— — —	$7{,}5 \cdot 10^{-11}$	4. 14
(6,1?) — —	2,1? (2,25?) — —	— — —	— — —	$3 \cdot 10^{-15}$	
— — —	— — —	— 28,5 0,198	— $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ 3,5	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	
—	—	—	—	—	—

Radioaktive Konstanten

Substanz	Symbol, Atomgewicht, Ordnungszahl	T	λ	τ	Strahlen	v in cm/sec
Thorium	*Th* 232,12 90	$1{,}65 \cdot 10^{10} a$ $5{,}2 \cdot 10^{17} s$	$4{,}2 \cdot 10^{-11} a^{-1}$ $1{,}3 \cdot 10^{-18} s^{-1}$	$2{,}4 \cdot 10^{10} a$ $7{,}5 \cdot 10^{17} s$	α — —	$1{,}44 \cdot 10^{9}$ — —
Mesothor 1	*Ms Th* 1 228 88	$6{,}7 a$ $2{,}1 \cdot 10^{8} s$	$0{,}103 a^{-1}$ $3{,}26 \cdot 10^{-9} s^{-1}$	$9{,}7 a$ $3{,}05 \cdot 10^{8} s$	— β —	— — —
Mesothor 2	*Ms Th* 2 228 89	$6{,}2 h$ $2{,}23 \cdot 10^{4} s$	$0{,}112 h^{-1}$ $3{,}1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$	$8{,}9 h$ $3{,}2 \cdot 10^{4} s$	— β γ	— $1{,}11 - 1{,}98 \cdot 10^{10}$ —
Radiothor	*Rd Th* 228 90	$1{,}90 a$ $6{,}0 \cdot 10^{7} s$	$0{,}365 a^{-1}$ $1{,}16 \cdot 10^{-8} s^{-1}$	$2{,}74 a$ $8{,}65 \cdot 10^{7} s$	α β —	$1{,}60 \cdot 10^{9}$ $1{,}41 \cdot 10^{10}$; $1{,}53 \cdot 10^{10}$ —
Thor *X*	*Th X* 224 88	$3{,}64 d$ $3{,}14 \cdot 10^{5} s$	$0{,}190 d^{-1}$ $2{,}20 \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$5{,}25 d$ $4{,}54 \cdot 10^{5} s$	α — —	$1{,}64 \cdot 10^{9}$ — —
Thor-Emanation	*Th Em* 220 86	$54{,}5 s$	$1{,}27 \cdot 10^{-2} s^{-1}$	$78{,}7 s$	α — —	$1{,}73 \cdot 10^{9}$ — —
Thor *A*	*Th A* 216 84	$0{,}14 s$	$4{,}95 s^{-1}$	$0{,}20 s$	α — —	$1{,}80 \cdot 10^{9}$ — —
Thor *B*	*Th B* 212 82	$10{,}6 h$ $3{,}82 \cdot 10^{4} s$	$6{,}54 \cdot 10^{-2} h^{-1}$ $1{,}82 \cdot 10^{-5} s^{-1}$	$15{,}3 h$ $5{,}51 \cdot 10^{4} s$	— β γ	— $1{,}89 \cdot 10^{10}$; $2{,}31 \cdot 10^{10}$ —
Thor *C*	*Th C* 212 83	$60{,}8 m$ $3.65 \cdot 10^{3} s$	$1{,}14 \cdot 10^{-2} m^{-1}$ $1{,}90 \cdot 10^{-4} s^{-1}$	$87{,}7 m$ $5{,}26 \cdot 10^{3} s$	α β —	$1{,}70 \cdot 10^{9}$ $0{,}87 \cdot 10^{10}$; $2{,}85 \cdot 10^{10}$ —
Thor *C'* (65 Proz.)	*Th C'* 212 84	ca. $10^{-11} s$	ca. 10^{11}	ca. $10^{-11} s$	α — —	$2{,}06 \cdot 10^{9}$ — —
Thor *C''* (35 Proz.)	*Th C''* 208 81	$3{,}20 m$ $192 s$	$0{,}217 m^{-1}$ $3{,}61 \cdot 10^{-3} s^{-1}$	$4{,}62 m$ $277 s$	— β γ	— $0{,}87 \cdot 10^{10}$; $2{,}52 \cdot 10^{10}$ —
Thor *D* (Thoriumblei)	*Th D* 208 82	—	stabil	—	—	—

der Thorium-Familie.

R_0 in cm Luft	$k \cdot 10^{-5}$	μ in cm^{-1} *Al*	*D* in cm *Al*	Im Gleichgewicht vorhandene Gewichtsmenge	Literatur
2,75 — —	1,23 (1,32) — —	— — —	— — —	$2,6 \cdot 10^{9}$	4.14 16
— — —	— — —	— — —	— — —	1,00	—
— — —	— — —	— 40 — 20 26; 0,116 *Al*; 0,64 *Pb*	— $3,4 \cdot 10^{-2}$ — $1,8 \cdot 10^{-2}$ 0,027; 5,98 *Al* · 1,1 *Pb*	$1,05 \cdot 10^{-4}$	
3,81 — —	1,53 (1,64) — —	— groß —	— klein —	0,28	4. 14
4,13 — —	1,61 (1,73) — —	— — —	— — —	$1,46 \cdot 10^{-3}$	4. 14
4,80 — —	1,78 (1,92) — —	— — —	— — —	$2,48 \cdot 10^{-7}$	4. 14
5,39 — —	1,92 (2,07) — —	— — —	— — —	$6,24 \cdot 10^{-10}$	4. 14
— — —	— — —	— 153 160; 32; 0,36	— $4,5 \cdot 10^{-3}$ $4,3 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-2}$; 1,9	$1,67 \cdot 10^{-4}$	
4,53 — —	1,71 (1,85) — —	— 14,4 —	— $4,8 \cdot 10^{-2}$ —	$1,60 \cdot 10^{-5}$	4.7.14
8,17 — —	2,54 (2,73) — —	— — —	— — —	ca. 10^{-20}	4.7.14
— — —	— — —	— 21,6 0,096 *Al* · 0,46 *Pb*	— $3,2 \cdot 10^{-2}$ 7,22 *Al*; 1,5 *Pb*	$2,88 \cdot 10^{-7}$	
— — —	—	—	—	—	

Zusatz bei der Korrektur: Nach Drucklegung obiger Tabellen erhielt ich Kenntnis von den „Tables internationales des isotopes et des éléments radioactifs 1923“ der „Union internationale de la chimie pure et appliquée“. In denselben ist im allgemeinen die im Vorstehenden benützte, in der Phys. Zeitschr. **19**, 30, 1918 und Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 36, 1918 vorgeschlagene Nomenklatur angenommen. Die Emanationen werden davon abweichend, wie dies C. Schmidt, Zeitschr. anorg. Chemie **103**, 79, 1918 beantragt hatte, Radon, Thoron, Actinon (Acton) genannt. Ob diese Bezeichnungen die historisch eingebürgerten Namen der „Emanationen“ verdrängen werden, bleibt abzuwarten, das gemeinsame Symbol *Em* hat jedenfalls große Vorzüge gegenüber *Rn*, *Tn*, *An*. Wenn der unangemessene und nur von einzelnen Forschern gebrauchte Name „Niton“ verschwindet, so ist das zu begrüßen. Ohne Begründung wird $Ra\Omega''$ von *RaD* unterschieden und sind die Folgeprodukte der anderen C' und C''-Körper statt mit *D* mit Ω' und Ω'' bezeichnet. Diese Nomenklatur erscheint nicht zweckmäßig. Entweder Ω' und Ω'' sind beide stabil, dann sind sie nicht zu unterscheiden, also identisch und verdienen den gleichen Buchstaben, oder einer oder der andere dieser Stoffe verwandelt sich weiter, dann läßt sich hinter ein Ω schwer noch ein Buchstabe finden.

Bei den Zahlenwerten erscheinen die Forschungsergebnisse der in der „internationalen“ Vereinigung nicht aufgenommenen Staaten mehrfach unberücksichtigt und die Daten weichen daher von den derzeit besten Angaben oft nicht unbeträchtlich ab. *UZ* fehlt ganz. Um nur ein Beispiel heranzuziehen, so hat die Zahl $Z = 3{,}72 \cdot 10^{10}$ α/sec für 1 g *Ra* nebst der außerordentlich sorgfältigen Bestimmung noch die innere Wahrscheinlichkeit für sich, daß bei ihrer Verwendung die Berechnung der von 1 g *Ra* zu erwartenden Wärmemenge sich mit der experimentell gefundenen deckt, sowie daß das Stromäquivalent für 1 Curie den tatsächlich beobachteten Wert liefert. Ist aber diese Zahl anerkannt, so kann daneben die Halbierungszeit von *Ra* mit $T = 1690$ Jahren in den „Tables“ (statt 1580 *a*) nicht aufrechterhalten bleiben.

Wien, 15. Mai 1923.

(Eingegangen 14. April 1923.)

Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen[1]).

Von **Carl Ramsauer.**

Die Intensität J_0 eines Kathodenstrahlbündels von bestimmter Geschwindigkeit, welches auf eine absorbierende Schicht von der Dicke x und dem Absorptionskoeffizienten α fällt, wird auf den Betrag J geschwächt nach der Formel:

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha x}.$$

Handelt es sich um ein Gas, so ist α dem Druck p proportional und wird daher besser durch das Produkt aus p und dem spezifischen Absorptionsvermögen a für 1 mm Hg Druck ersetzt. Diese Konstante a hat eine sehr tiefe Bedeutung, welche zuerst von Herrn Lenard[2]) in ihrer ganzen Wichtigkeit erkannt worden ist. a ist die Summe der absorbierenden Querschnitte aller in 1 cm^3 bei 1 mm Druck und 0^0 C enthaltenen Moleküle, gemessen in cm^2. a ist also unmittelbar vergleichbar mit der entsprechenden gaskinetischen Querschnittssumme, welche man — allerdings nicht ganz mit Recht — als das Maß der Molekülgröße anzusehen pflegt. Auf diese Weise erhält man aus der Absorptionsmessung den Bruchteil des gaskinetischen Querschnitts, welcher bei der betreffenden Elektronengeschwindigkeit zur Absorption fähig ist.

Zur Vermeidung von logischen und experimentellen Unsicherheiten muß hierbei der Begriff der Absorption auf das schärfste gefaßt werden, und zwar nicht in allgemeiner energetischer Form, sondern in unmittelbarer Berücksichtigung der tatsächlich bei dieser speziellen

---

1) Vgl. Carl Ramsauer, „Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen". Ann. d. Phys. **64**, 513—540, 1921; dasselbe I. Fortsetzung Ann. d. Phys. **66**, 546—558, 1921; dasselbe II. Fortsetzung und Schluß Ann. d. Phys., im Erscheinen begriffen. Die vorliegende Arbeit soll eine kurze Übersicht dieser Untersuchungen geben, soweit sie sich auf die Edelgase erstrecken, da die ausführlichen Untersuchungen in den Annalen zunächst einen anderen Zweck verfolgt haben und infolgedessen die hier behandelten Hauptergebnisse in einer ziemlich zerstreuten, wenig glücklichen Form enthalten. Die obigen Arbeiten sind im folgenden kurz als Ann. 1, 2, 3 angeführt.

2) Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903.

Strahlenart geltenden Einzelverhältnisse[1]). Absorbiert ist ein Elektron, wenn es durch einmaliges Zusammentreffen mit einem Molekül von der Strahlgeschwindigkeit auf molekulare Geschwindigkeit gebracht ist, einerlei, ob es dauernd oder vorübergehend von dem Molekül festgehalten wird. Nicht zum Absorptionsvorgang rechnen die geringen Geschwindigkeitsverluste und die geringen Richtungsänderungen der Elektronen beim Durchqueren von Molekülen, so daß derartig beeinflußte Elektronen auch experimentell bei der aufgefangenen Intensität zur Geltung kommen müssen. Kaum von der Absorption zu trennen ist die bei sehr langsamen Strahlen auftretende Reflexion (auch unechte Absorption genannt), bei welcher das Elektron ebenfalls beim Zusammentreffen mit einem Molekül aus einem parallelen Strahlenbündel ausgeschieden wird, wobei aber im Gegensatz zur echten Absorption seine Geschwindigkeit, mindestens der Größenordnung nach, erhalten bleibt, und im Gegensatz zur Diffusion Ablenkungen jeder Richtung nach dem Zusammenstoß gleich wahrscheinlich sind.

Dem absorbierenden Querschnitt kann man einen verwandten Begriff, den gesamten überhaupt wirksamen Querschnitt gegenüberstellen, d. h. den gesamten Querschnitt des Moleküls, welcher in irgendeiner Weise, sei es absorbierend oder geschwindigkeitsvermindernd oder ablenkend oder reflektierend, auf das Elektron wirkt, sozusagen die Gesamtgröße, welche das Molekül den Elektronen der betreffenden Geschwindigkeit gegenüber besitzt. In den angeführten Untersuchungen (Ann. 1) hatte ich mir zunächst die Aufgabe gestellt, das Verhältnis des gesamten Wirkungsquerschnittes zum absorbierenden Querschnitt, welches für schnelle Elektronen zweifellos von 1 verschieden ist, für langsame Elektronen zu bestimmen. Nach rein qualitativer Betrachtung schien mir ein wesentlicher Unterschied wahrscheinlich, während Herr Lenard auf theoretischem Wege für langsame Elektronen gerade das Fehlen der Diffusion festgestellt hatte (vgl. Anm. 1). Unterhalb etwa 12 Volt wurden keine merklichen Unterschiede zwischen den beiden Querschnitten gefunden (Ann. 1, 2), von da an setzten immer stärker werdende Andeutungen dieses Unterschiedes ein und oberhalb 30 Volt begannen diese beiden Funktionen der Elektronengeschwindigkeit deutlich auseinanderzulaufen (Ann. 3). Hierbei muß jedoch besonders hervorgehoben werden, daß die Größe des gesamten Wir-

---

1) Grundlegend für alle Begriffsbestimmungen, welche sich auf die Wechselwirkung zwischen Atom und Elektron beziehen, ist „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten" von P. Lenard, Heidelberg, Verlag Winter 1918.

kungsquerschnitts experimentell davon abhängt, wie geringe Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen nach dem Genauigkeitsgrad der Methode noch zur Beobachtung gelangen können.

Für sehr kleine Elektronengeschwindigkeiten könnte man sich demnach auf die Angabe des absorbierenden Querschnitts beschränken.

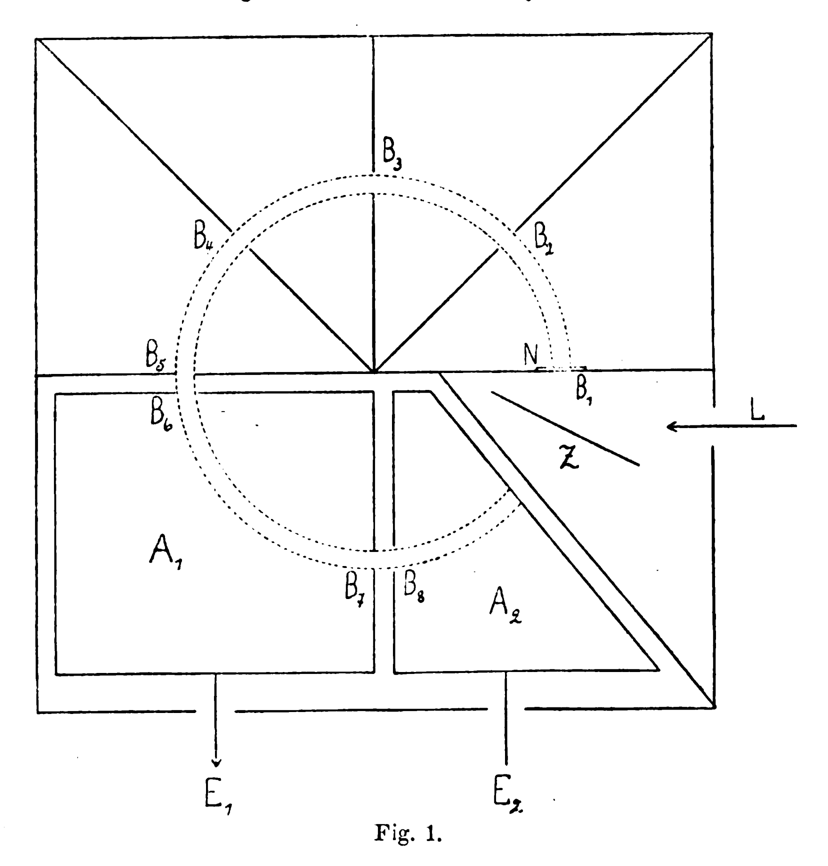


Fig. 1.

Da die Unterscheidung der beiden Querschnitte aber logisch einwandfrei und für größere Geschwindigkeiten real ist, und da die angewandte Methode sich auf den Wirkungsquerschnitt bezieht, so soll im folgenden nur vom Wirkungsquerschnitt schlechthin die Rede sein, wobei der Leser die Indentität mit dem absorbierenden Querschnitt für geringste Elektronengeschwindigkeiten im Auge behalten mag.

Die Meßmethode, welche in der Hauptsache den folgenden Zahlenergebnissen zugrunde lag, war folgende (vgl. Fig. 1):

Das durch Quarzlinsen konzentrierte Licht L einer Quarzquecksilberlampe fällt auf die isolierte Zinkplatte Z. Die ausgelösten Elektronen werden durch die negative Aufladung P der Zinkplatte (zwischen 0,5 und 50 Volt) gegenüber dem geerdeten, ganz aus Messing bestehenden Gesamtsystem beschleunigt, und gelangen zum Teil auf die mit zwei Netzen N bedeckte Blendenöffnung B_1.

B_1 ist die für die Messung in Frage kommende Ausgangsstelle der Elektronen. Die Elektronengeschwindigkeiten liegen in einer gewissen Verteilung, welche durch den Bereich der Anfangsgeschwindigkeiten und durch das Kontaktpotential Zink/Messing bedingt wird, in der Nähe von P, die Elektronenrichtungen gehen divergent von B_1 aus, nähern sich aber im ganzen der Normalen der Netzebene und zwar um so mehr, je größer P ist. Bei Anlegung eines passenden senkrecht zur Zeichenebene stehenden Magnetfeldes werden die Strahlen der zugehörigen Geschwindigkeit auf der punktiert gezeichneten Kreisbahn von 20 mm mittlerem Durchmesser, 1 mm Breite und 8 mm Höhe (senkrecht zur Zeichenebene gemessen) durch die Blenden B_2 bis B_8 geleitet, von welchen außer B_1 nur B_3, B_5 und B_7 genaue, die Kreisbahn bestimmende Lage und Dimension haben, während die übrigen Blenden um einige Zehntel Millimeter größer gehalten sind.

A_1 und A_2 sind zwei Auffangekäfige, von denen jeder mit einem besonderen Elektrometer E_1 bzw. E_2 verbunden werden kann. Erdet man A_1 und benutzt man A_2 mit E_2 zur Auffangung der Elektronen, so erhält man alle Elektronen J, welche den $^3/_4$ Kreis von B_1 bis B_8 zurückgelegt haben. Verbindet man A_1 und A_2 miteinander und beide mit E_2, so erhält man alle Elektronen i, welche den $^1/_2$-Kreis von B_1 bis B_6 zurückgelegt haben. (Der große Buchstabe J ist hierbei für den größeren Weg, der kleine Buchstabe i für den kleineren Weg gewählt.) Diese beiden Werte J und i erhält man aber auch, und zwar auf einmal, wenn man beide Auffangekäfige mit je einem Elektrometer verwendet. Dann ist nämlich J die Elektronenmenge, welche in A_2 aufgefangen wird, und i die Summe der Elektronenmengen, welche in A_1 und A_2 aufgefangen werden. Die letztere Meßart arbeitet doppelt so schnell wie die erstere, was bei der großen Anzahl der nötigen Messungen und den mit der Zeit wachsenden Fehlerquellen höchst erwünscht ist. Natürlich müssen stets J und i in gleichem Maß unter Berücksichtigung der speziellen Mengenempfindlichkeiten von E_1 und E_2 ausgedrückt werden, wobei auch die gegenseitigen Influenzierungen der Käfige gegeneinander als Korrektur in Rechnung zu stellen sind.

Diese ganze Anordnung wird in ein Glasrohr gebracht, welches vollkommen ausgepumpt bzw. mit dem zu untersuchenden Gase von entsprechendem Druck gefüllt wird. Über alle weiteren Einzelheiten, Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln vgl. Ann. 1 und 2.

Es sei jetzt i_1 und J_1 die Elektronenmenge, welche beim Druck p_1 nach Durchlaufen des kürzeren bzw. längeren Weges w und W aufgefangen wird, und es möge i_2 und J_2 die entsprechende Bedeutung für den Druck p_2 haben, wobei die Drucke auf 0° C zu beziehen sind. Dann ist q, d. h. die wirksame Querschnittssumme aller Moleküle für 1 cm³ und 1 mm Druck bei 0° C in cm² gegeben durch die Gleichung:

$$q = \frac{1}{(p_2 - p_1)(W - w)} \cdot \mathrm{lognat}\left(\frac{J_1}{i_1} \Big/ \frac{J_2}{i_2}\right) .$$

q entspricht hierbei dem gesamten Querschnitt des Moleküls, welcher in irgendeiner Weise das Elektron aus der Kreisbahn ausscheidet, sei es durch Absorption oder Reflexion oder Ablenkung oder Geschwindigkeitsverlust; in bezug auf die beiden letzteren Einwirkungen ist zu unterscheiden, ob bereits ein Zusammentreffen mit einem Molekül genügende Wirkung gibt, oder ob sich mehrere solche Wirkungen addieren müssen; in ersterem Falle wird das q beim kleinsten Gasdruck dasselbe sein wie beim größten Gasdruck, im zweiten Falle wird q mit steigendem Gasdruck wachsen. $W - w$ wird direkt gemessen; $p_2 - p_1$ kommt nur als Differenz in Frage, wobei p_2 im allgemeinen den Druck des eingeführten Gases, p_1 den kaum meßbaren Druck der Gas- und Dampfreste bedeutet. Änderungen der Lichtstärke oder der lichtelektrischen Empfindlichkeit spielen keine Rolle, da diese Beeinflussungen aus den Verhältnissen herausfallen. Der eigentliche Vergleich wird hierbei im allgemeinen für dasjenige Magnetfeld durchgeführt, welches dem Maximum der Geschwindigkeitsverteilungskurve entspricht, wobei aber für gewisse Korrekturen (vgl. Ann. 1) auch die ganzen, übrigens sehr steilen Verteilungskurven unter Kontrolle gehalten werden.

Das wiedergegebene Beobachtungsmaterial (Fig. 2 und 3) bezieht sich in der Hauptsache auf die Edelgase. Die Kurvenzüge sind in Fig. 3 nur bis etwa 36 Volt geführt, da von hier an experimentelle Komplikationen einsetzen, die noch nicht quantitativ geklärt sind (die Beobachtungswerte beginnen im Sinne des vorigen Absatzes vom Gasdruck abhängig zu werden, vgl. Ann. 3). Die Kurven sind der Übersichtlichkeit wegen auf zwei Figuren verteilt, wobei besonders darauf hingewiesen wird, daß der Ordinatenmaßstab der Fig. 2 fünfmal so

groß ist wie der der Fig. 3, um die flachen Maxima von *He* und *Ne* besser hervortreten zu lassen. Zum Vergleich mitaufgenommen sind die Kurven für die absorbierenden Querschnitte von N_2 und H_2. Die Punktreihen für geringere Geschwindigkeit sind bestimmt von Herrn H. F. Mayer [1]), der Endpunkt für N_2 von Herrn Robinson [2]), die

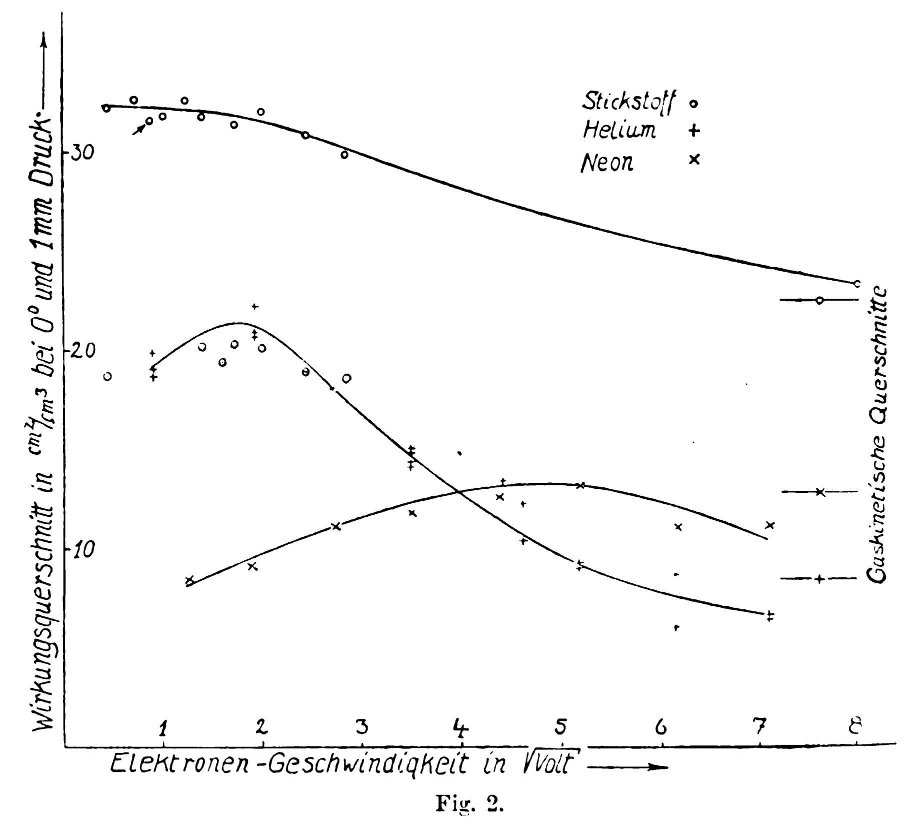


Fig. 2.

beiden Endpunkte für H_2 von Herrn Lenard [3]) und Herrn Robinson. Außerdem sind in die N_2- und H_2-Kurven die von mir bestimmten gesamten Wirkungsquerschnitte eingetragen und durch einen Pfeil markiert; sie stimmen innerhalb der Versuchsfehler, wie oben schon bemerkt, mit den absorbierenden Querschnitten überein. Analog sind

1) Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.
2) Ann. d. Phys. **31**, 769, 1910.
3) Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903.

die Werte der absorbierenden Querschnitte nach Herrn H. F. Mayer z. T. in meine Kurven eingetragen (⨀), soweit Herr Mayer die Edelgase untersucht hat.

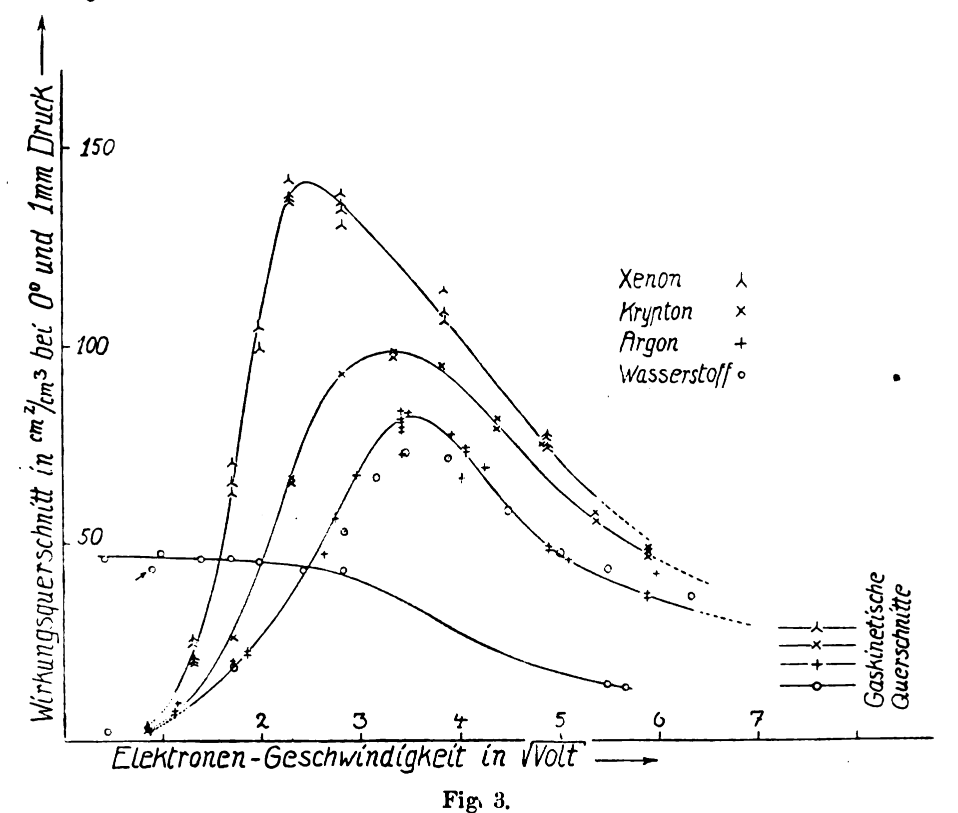


Fig. 3.

Die Versuchsresultate lassen sich unter folgenden Hauptpunkten zusammenfassen:

1. Der gesamte Wirkungsquerschnitt und der absorbierende Querschnitt fallen, soweit die Gase untersucht sind, für kleinste Geschwindigkeiten zusammen, innerhalb der prinzipiellen Empfindlichkeit der für die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts angewandten Meßmethode.
2. Die gaskinetischen Querschnitte spielen keine irgendwie ausgezeichnete Rolle, sondern werden in sehr starkem Maße durch die Wirkungsquerschnitte über- und unterschritten.

3. Zwischen den Edelgasen und den übrigen bisher untersuchten Gasen, für welche N_2 einen durchschnittlichen und H_2 einen extremen Typ darstellt, besteht ein grundlegender Unterschied: Die Edelgaskurven zeigen nach Erreichung eines Maximums mit weiter abnehmender Elektronengeschwindigkeit einen mehr oder weniger steilen Abfall, die Kurven der übrigen Gase streben einem konstanten maximalen Werte zu.
4. Die Edelgase *A*, *Kr*, *X* zeigen die unter 3. gekennzeichnete Eigentümlichkeit in zweifacher Beziehung besonders stark ausgeprägt: Der Wirkungsquerschnitt steigt im Maximum auf das 4- bis 5fache des gaskinetischen Querschnittes und sinkt bei dem kleinsten untersuchten Geschwindigkeitswert (etwa 0,75 Volt) auf unter $^1/_7$ des gaskinetischen Querschnitts herab[1]. (Über den weiteren Verlauf unterhalb 0,75 Volt läßt sich nichts Bestimmtes sagen.)
5. Die Edelgase *Ne*, *A*, *Kr*, *X* zeigen in bezug auf Lage und Höhe ihrer Maxima einen ausgesprochenen Gang: Mit steigender Ordnungszahl wächst das Maximum absolut genommen stark an ($q = 13$; 82; 98; 141 cm²/cm³) und rückt zu immer kleineren Elektronengeschwindigkeiten hin ($\text{Volt}_{\text{max}} = 25$; 13,2; 11,3; 6,4).

Diese Ergebnisse sind für die Theorie des Atombaues und der elektrischen Elementarwirkungen zweifellos von größter Bedeutung. Durch die Untersuchung der Kathodenstrahlabsorption zuerst ist der Begriff der Atomgröße problematisch geworden. Das Atom (bzw. Molekül) reicht so weit, wie seine elektrostatischen und elektrodynamischen Kraftfelder reichen, d. h. sein Volumen ist theoretisch unendlich und praktisch so groß, wie die zur Größenbestimmung gerade benutzte Sonde noch beeinflußt wird. Keine der möglichen Sonden besitzt hierbei eine prinzipielle Vorzugsstellung. Dies gilt insbesondere auch von den gleichartigen Nachbarmolekülen, wie schon daraus hervorgeht, daß der gaskinetische Querschnitt mit der Veränderung der Sondengeschwindigkeit, nämlich mit veränderter Temperatur, merklich variiert. Als wichtigste Sonde muß das Elektron wegen des gewaltigen in Betracht kommenden Geschwindigkeitsbereichs und wegen seiner großen Einfachheit betrachtet werden. Auf Grund der klassischen Elektrizitäts-

1) Eine andere formell mögliche Deutung der Versuchsergebnisse für kleine Elektronengeschwindigkeiten ist die Umgehung des Atoms durch das Elektron in irgendeiner Form unter schließlicher Wiederherstellung der ursprünglichen Flugrichtung (vgl. F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **18**, 241, 1923 und F. Zwicky, Phys. Zeitschr. **24**, 171, 1923), diese Vorstellung ist aber zu künstlich, um ohne zwingende Beweise angenommen werden zu können.

lehre kann man die Beziehungen des absorbierenden Querschnitts zur Elektronengeschwindigkeit qualitativ voraussagen: Der Querschnitt muß von allerkleinsten Werten, theoretisch 0, mit abnehmender Geschwindigkeit immer mehr und mehr, theoretisch bis auf ∞, zunehmen, da die Elektronen von Lichtgeschwindigkeit durch kein Feld, die Elektronen von der Geschwindigkeit 0 von den allerschwächsten Feldern beeinflußt werden. Hierbei müßten sich die Moleküle je nach ihrem Bau praktisch, d. h. im Hinblick auf die Empfindlichkeit einer gegebenen Meßmethode, merklich verschieden verhalten. Die Vergrößerung des Molekülquerschnitts mit immer mehr abnehmender Geschwindigkeit muß um so stärker hervortreten, je „offner" das Molekül ist, und muß eine um so größere Meßempfindlichkeit zu ihrem Nachweis erfordern, je „geschlossener" das Molekül ist. Die extremen Beispiele sind: ein einfacher Dipol, dem das H_2-Molekül am nächsten steht, und ein geladener Kugelkondensator, welchem sich z. B. das *Ne*-Atom mit seiner stark besetzten negativen Elektronenhülle annähert. Ferner muß ein Unterschied zwischen dem absorbierenden Querschnitt und dem gesamten Wirkungsquerschnitt beobachtet werden können, und zwar um so deutlicher, je geringer die Elektronengeschwindigkeit, und je offener das Molekül ist.

Die Messungsergebnisse widersprechen aber diesen Vorstellungen auf das allerstärkste. Hervorgehoben seien namentlich folgende Punkte:

1. Die Nichtedelgase zeigen mit immer mehr abnehmender Elektronengeschwindigkeit von etwa 4 Volt an abwärts schließlich eine konstante Größe, als wenn sie eine feste Grenze besäßen; dies gilt sogar von einem so offenen Molekül wie H_2.
2. Die Edelgase zeigen mit immer mehr abnehmender Elektronengeschwindigkeit schließlich eine Abnahme des Wirkungsquerschnitts, welche bei *A*, *Kr*, *X* fast bis zur vollen Durchlässigkeit geht.
3. Der Wirkungsbereich der Moleküle gegenüber langsamen Elektronen ist scharf abgeschnitten, d. h. ein passierendes Elektron wird entweder absorbiert oder überhaupt nicht merklich[1]) beeinflußt. Dies geht aus der Gleichheit des absorbierenden Querschnitts und des gesamten Querschnitts hervor und ist bei langsamen Elektronen sowohl für offene Moleküle, namentlich H_2, wie für geschlossene Moleküle, namentlich *A* nachgewiesen[2]).

1) Über die prinzipielle Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Meßempfindlichkeit vgl. S. 346/47.

2) Über einen eventuellen geringen Unterschied der beiden Querschnitte in der Nähe der Kurvenmaxima für *A* und *He* vgl. Ann. 2.

4. Der Wirkungsquerschnitt der drei schwersten Edelgasatome gegenüber langsamen Elektronen von bestimmter Geschwindigkeit übertrifft den Wirkungsquerschnitt gegenüber den Nachbaratomen um das Vier- bis Fünffache, während z. B. N_2 auch bei allerlangsamsten Elektronen nur um einen ziemlich kleinen Prozentsatz über den gaskinetischen Querschnitt hinausragt.

Von der quantitativen Erklärung dieser Erscheinungen sind wir zurzeit noch weit entfernt. Eine Theorie, die wirklich befriedigen will, müßte jedenfalls das ganze Gebiet umfassen.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle der Badischen Anilin- und Sodafabrik, besonders Herrn Dr. Hochheim, und der A. G. Julius Pintsch, besonders Herrn Dr. Schröter, für die Überlassung der seltenen und seltensten Edelgase herzlich danken. In bezug auf den Abschluß der Arbeit spreche ich außerdem der Helmholtz-Gesellschaft für die Bewilligung der Apparate und dem Japanausschuß der Notgemeinschaft für die Gewährung der laufenden Mittel meinen aufrichtigsten Dank aus.

Danzig, April 1923.

(Eingegangen 14. Mai 1923.)

Nachtrag zum Bericht über den „Colson-Russel-Effekt" usw.

Von E. Rumpf[1]).

Durch den Herausgeber dieses Jahrbuchs wurde ich von Herrn Lenard auf eine Arbeit von Sem Saeland[2]) aufmerksam gemacht, die mir beim Literaturstudium bedauerlicherweise entgangen war. Wenn auch der Gegenstand im Hinblick auf quanten-energetische Fragen vielleicht aktuell geworden ist, so hätte ich mir doch wohl meine Untersuchungen nach Kenntnis der erschöpfenden Arbeit Saelands erspart, die sich mit meinen Methoden und Ergebnissen im wesentlichen deckt.

Als neu wäre höchstens zu erwähnen, daß der untersuchte Effekt auch durch eine Potentialdifferenz von 150 Volt (über 1 mm Luftstrecke[3])) nicht abgebremst werden kann, während Saeland nur 18 Volt (bei 0,5 mm Luftstrecke) verwendete.

1) Dieses Jahrbuch XIX, 214 (Heft 3).
2) Ann. d. Phys. **26**, 899, 1908; **27**, 903, 1908 (Nachschrift!)
3) Druckfehler in meinem Bericht.

Besprechungen.

A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie für Studierende der Chemie und verwandter Fächer. VIII u. 492 S. mit 95 Figuren. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1922.

Grundpreis geh. 5 —, geb. 7 — M.

Die physikalische Chemie hat keinen Überfluß an guten Lehrbüchern, besonders aber fehlte es an einem kürzeren Buch, das die klassischen Bestände dieses Grenzgebietes mit den neueren und neuesten Ergebnissen der Forschung zu einem möglichst geschlossenen Bilde vereinigte. Die Neuauflagen älterer Lehrbücher — so unentbehrlich sie auch sein mögen — tragen deutlich Zeichen der Entwicklung an sich, und manches Neue fügt sich nicht nahtlos in die ältere Darstellung.

A. Eucken hat sein Buch aus einem Guß neu geformt; der Grundriß gibt ein in klaren Linien umrissenes Gesamtbild der physikalischen Chemie von heute. Eine natürliche Folge davon ist, daß die physikalische Seite des Grenzgebietes in der Darstellung besonders hervortritt, und der Verfasser spricht geradezu als seine besondere Absicht aus, Studierende der Chemie in die wichtigsten Betrachtungsweisen und Ergebnisse derjenigen Zweige der heutigen Physik einzuführen, die zur Chemie in naher Beziehung stehen. Freilich wird gerade der Chemiker, wenn er sich als Neuling der physikalischen Chemie zuwendet, der Darstellung von Eucken schwer folgen können. Bei aller Klarheit und Folgerichtigkeit setzt sie Vertrautheit mit den Grundtatsachen und der mathematischen Behandlungsweise voraus. Um so wertvoller aber ist das Buch für den reiferen Chemiker, der seine Kenntnisse in der physikalischen Chemie vertiefen will, und auch dem Physiker wird es ausgezeichnete Dienste leisten, wenn er sich über die der Chemie benachbarten Teile seiner Wissenschaft unterrichten will.

Auf eine kurze „mathematisch-physikalische Einleitung" folgt als erster Abschnitt: Die physikalische Wärmelehre (S. 30—202), mit den Unterabteilungen: 1. Allgemeines (Definitionen, thermodynamische und kinetische Betrachtungsweise). 2. Ideale Gase. 3. Ideale und einfache feste Körper. 4. Reale Gase. 5. Flüssigkeiten. 6. Übergang der Aggregatzustände chemisch einheitlicher Körper ineinander. 7. Lösungen. 8. Das Gleichgewicht der Aggregatzustände bei Vorhandensein mehrerer Stoffe. Jede einzelne Gruppe (2—8) ist genau in der gleichen Weise unterteilt: a) Empirische Grundlagen. b) Thermodynamische Beziehungen. c) Kinetische Theorie. d) Anwendungen (nur bei den Flüssigkeiten fehlt d). Straffe Gliederung zeigt sich auch sonst: so in der Durchnumerierung sämtlicher Formeln und in dem konsequenten Gebrauch der auf S. VI und VII zusammengestellten Formelzeichen.

Der zweite Abschnitt (S. 203—336) behandelt unter der Überschrift „Chemische Wärmelehre (einschl. Elektrochemie)" zuerst das chemische Gleichgewicht und sodann die chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Der beschreibenden Darstellung der Grundgesetze folgt die Begründung aus der Thermodynamik und Kinetik.

In die neuesten Forschungen führt der dritte Hauptteil „Aufbau der

Materie“ (S. 337—483) mit den Unterabteilungen: 1. Empirische (unmittelbare) Atomeigenschaften. 2. Die Aufspaltung der Atome. 3. Energieumsatz bei atomaren und molekularen Prozessen. 4. Verkettungen der Atome. Unter 3. finden die photochemischen Vorgänge und die Spektren ihren Platz, unter 4. werden die chemische Valenz, die Bildung von Molekeln, die Bildung von Kristallen und der metallische Zustand besprochen. Bei der Darstellung von Theorien ist der Verfasser in erfreulich objektiver Weise verfahren, das Strittige sorgfältig abwägend und wo nötig auf Widersprüche und Zweifel hinweisend.

Im Vorwort wird mit Recht gesagt, die physikalische Chemie könne prinzipiell nicht mehr als selbständige Disziplin zwischen der Chemie und der Physik gelten. Man darf das als ein erfreuliches Zeichen ansehen zu einer Zeit, in der die Klage über Spezialisierung und der Ruf nach Synthese nicht verstummen will. Denn es bedeutet, daß die Grenzen zwischen Physik und Chemie sich mehr und mehr öffnen. Auf dem Zwischengebiet aber ringen heute beide Wissenschaften um gemeinsame Probleme von grundlegender Bedeutung. Auch darin wird man dem Verfasser beipflichten, daß die physikalische Chemie trotzdem (und vielleicht erst recht) im Unterricht als selbständiges Fach zu behandeln sei, wie es in seinem Buch geschehen ist. Aber Euckens Grundriß ist mehr als ein gutes Lehrbuch. Die klare Gliederung des Stoffs, die knappe in sehr gutem Deutsch geschriebene Darstellung wird auch anspruchsvolle Leser befriedigen, und der reiche Inhalt auch dem Fachmann viel Anregendes bieten.

Sieverts-Greifswald.

F. Paschen und **R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren.** 154 S. Berlin, J. Springer 1922. G.-Z. 11.

Es wird von allen optisch und atomtheoretisch arbeitenden Physikern freudig begrüßt werden, daß sich nun Paschen entschlossen hat, das gesamte Beobachtungsmaterial über die Serien gesammelt neu herauszugeben; denn seit die Zusammenstellung von Dunz vergriffen war, war man in der Tat ziemlich ratlos, wo man die so oft benötigten Daten über Spektralserien übersichtlich dargestellt finden sollte. Den Tabellen haben die Verfasser die wichtigsten Dinge über Anordnung und Bezeichnung der Serien, über die Praxis der Serienforschung und über die Quantentheorie der Serienterme einleitend vorausgeschickt, die dem mit der Materie weniger Vertrauten es erleichtern sollen, sich in dem nachfolgenden ungemein reichhaltigen Zahlenmaterial zurecht zu finden. Die Tabellen selbst sind in ähnlicher Weise wie bei Dunz angeordnet und geben für alle bisher untersuchten Elemente zuerst einen kurzen Literaturhinweis und dann übersichtlich geordnet die einzelnen Serienglieder, in den meisten Fällen in Rowlandeinheiten, in einigen umgerechnet auf internationale Å.-E. Zum Schluß sind in gesonderten Tabellen die Terme der Bogenspektren zusammengestellt und endlich noch in einer Tafel die bisher experimentell festgestellten Typen der Zeemanzerlegungen gesammelt. Im einzelnen Bemerkungen zu dem Inhalt des Buches zu machen, ist wohl überflüssig. Für die so mühevolle und verdienstliche Arbeit an diesem Werk aber können die Verfasser des Dankes aller Physiker sicher sein. Seeliger.

A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Dritte umgearbeitete Auflage. XII, 764 S. mit 125 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. A.-G. Geh. M. 60.—, geb. M. 75.— + T.-Z.

Die dritte Auflage ist gegenüber der ersten und zweiten wesentlich erweitert und umgearbeitet; hauptsächlich wird es von vielen Physikern angenehm empfunden werden, daß nun auch die experimentelle Seite der Atomforschung etwas ausführlicher behandelt ist als in den beiden vorhergehenden Auflagen. Im einzelnen ist die Bereicherung des Inhalts am besten aus der Zusammenstellung zu entnehmen, die der Verfasser in der Einleitung selbst gibt: Kapitel I. Lichtelektrischer Effekt und Einsteinsches Gesetz. Kapitel II. Kernphysik, Isotropie und Beziehungen zur Chemie. Kapitel III. Tabelle der Kristallstrukturen, räumliche Orientierung, Magnetonentheorie. Kapitel V. Adiabatenhypothese. Kapitel VII. Methode des Elektronenstoßes. Mathematische Zusätze: Berührungstransformationen, Korrespondenzprinzip, adiabatische Invarianz der Phasenintegrale. Die rasche Folge der Auflagen zeigt, daß Sommerfelds Buch zu dem unentbehrlichen Handbuch und Ratgeber auf dem neuen, immer noch in stürmischer Entwicklung begriffenen Gebiet der Physik geworden ist. Daß es auch als Lehrbuch mehr und mehr dient und dienen soll, veranlaßt mich zu dem Wunsch, der Verfasser möchte in der nächsten, sicher in Kürze notwendigen Auflage neben den bezaubernden Erfolgen der Bohrschen Theorie das Problematische und noch Unbefriedigende nicht so sehr unterdrücken. Dieser Wunsch entspringt auch aus vielen Anfragen von Studierenden, die gewöhnt an den straffen Aufbau der klassischen Physik von ihren Grundlagen bis zu den letzten Folgerungen manche Härten der neuen Theorie stärker empfinden als der fertige Physiker, der ihre Leistungsfähigkeit voll übersieht und sie als unentbehrliches Hilfsmittel zu schätzen bereits gelernt hat. Seeliger.

S. Valentiner, Vektoranalysis. Dritte umgearb. Aufl. Samml. Göschen. Bd. 354. 132 S. mit 13 Figuren. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1923. G.-Z. 1.

Auf knappem Raum wird eine für fast alle Zwecke ausreichende Einführung in die Vektoranalysis und ihre wichtigsten Anwendungen in der Mechanik, Hydrodynamik und Theorie der Elektrizität bis zu den Weltvektoren und Tensoren gegeben, die sich vor allem durch die stets anschauliche Darstellung und durch die eingestreuten erläuternden Beispiele auszeichnet. Der erste Teil enthält die eigentliche Vektoralgebra und Vektoranalysis in systematischem Aufbau, der zweite die Anwendungen. In einem dritten Teil wird kurz die Theorie der Tensoren und Dyaden besprochen, wobei auch die neuesten Darstellungen dieses Gebietes berücksichtigt werden. Zu bedauern ist, daß eine Zusammenstellung der wichtigsten Formeln in dieser Auflage fortbleiben mußte. Seeliger.

Grimsehl, Lehrbuch der Physik, Bd. II, Magnetismus und Elektrizität. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Herausgegeben von W. Hillers unter Mitarbeit von H. Starke. — Leipzig, B. G. Teubner. X, 780 S. u. 580 Textfig. Preis (Dezember 1922) geh. M. 3000.—, geb. M. 4000.—.

Von dem II. Bande des wohlbekannten Grimsehlschen Lehrbuches der Physik, für das sich bei seiner weiten Verbreitung eine besondere Emp-

fehlung erübrigt, liegt die 5. Auflage vor. Trotzdem das Erscheinen der vorhergehenden (1920) nur kurze Zeit zurückliegt, haben sich, um das Werk den neuesten Forschritten der physikalischen Forschung anzupassen, nicht unwesentliche Änderungen und Erweiterungen als notwendig erwiesen, die allerdings auch eine Erweiterung des Umfanges von 634 auf 780 Seiten zur Folge haben. — Die Einteilung ist gegenüber der vorigen Auflage in der Hauptsache dieselbe geblieben: 1. Abschnitt Magnetismus. 2. Die ruhende Elektrizität. 3. Die strömende Elektrizität. 4. Umwandlungen elektrischer in Wärmeenergie. 5. Elektrolyse. 6. Elektromagnetismus. 7. Mechanische Wirkungen des elektrischen Stromes. 8. Induktion. 9. Elektrische Entladungen. 10. Atmosphärische Elektrizität. 11. Elektrische Schwingungen. Als 12. Abschnitt ist eine Einführung in die Relativitätstheorie hinzugekommen, die, soweit es in der hier gebotenen Kürze möglich ist, in klarer Form die Grundgedanken des Gebietes übermittelt. Die Resultate der Experimentaluntersuchungen über die Folgerungen aus der Theorie erscheinen in der Darstellung aber vielleicht doch mit einer größeren Sicherheit hingestellt, als sie in Wirklichkeit bisher wohl besitzen. Den Schluß des Buches bildet eine kurze historische Übersicht über die Anschauungen vom Wesen der Elektrizität im Wandel der Zeiten. — Die wesentlichsten Änderungen gegen früher hat der Abschnitt über elektrische Entladungen und die daran anschließenden Erscheinungen erfahren. Die Aufnahme der Untersuchungen von Aston über Massenspektroskopie verlangte, um einen geschlossenen Zusammenhang der Gesamtdarstellung zu gewährleisten, Erweiterungen der hierfür erforderlichen Grundlagen, so besonders in dem Kapitel über Kanalstrahlen. Besonders eingehend ist die Darstellung des Rutherford-Bohrschen Atommodells und der dazugehörigen Folgerungen und Experimentaluntersuchungen, so daß diese Kapitel eine gute Übersicht über den augenblicklichen Stand dieses Gebietes geben. Im Abschnitt Elektromagnetismus ist der Elektronentheorie des Magnetismus ein neu bearbeitetes Kapitel gewidmet. Von den Erweiterungen der übrigen Abschnitte seien besonders erwähnt die Behandlung der trägen Masse eines elektrischen Feldes und im Abschnitt Elektrische Schwingungen die Besprechung von Methoden der drahtlosen Telephonie. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wohl alle dem Zweck und Umfange des Buches entsprechenden Resultate der jüngsten Forschung bei der Bearbeitung berücksichtigt sind, ohne daß dadurch die Übersichtlichkeit und leichte Verständlichkeit beeinträchtigt würde. Das ausgezeichnete Buch wird jedem, der sich einen etwas eingehenderen allgemeinen Überblick über die Physik verschaffen will, gute Dienste leisten. Ebenso kann es aber auch dem Unterrichtenden in vielen Fällen Anregung und Hilfe bieten. Von Differential- und Integralrechnung wird auch in der neuen Auflage nur vereinzelt Gebrauch gemacht. — Einige Einzelheiten ließen sich bei einer späteren Auflage wohl ändern, so sind z. B. die Ergebnisse der letzten Untersuchungen über den Einfluß des Gasgehaltes auf die lichtelektrische Wirkung bei Metallen nur in einer kurzen Bemerkung im Kapitel über Entladungen in Geißlerschen Röhren berücksichtigt, dagegen überhaupt nicht in dem Kapitel über den lichtelektrischen Effekt selbst. Zu berücksichtigen wären

ebenso sinnentstellende Druckfehler wie die Überschrift „Elektrische Ladungen“ statt „Entladungen“ im Inhaltsverzeichnis und vereinzelte Ungenauigkeiten in den historischen Fußnoten. Reinkober-Greifswald.

L. Lichtenstein, Astronomie und Mathematik in ihrer Wechselwirkung. Leipzig, S. Hirzel. 1923. VI u. 97 S. Gz. 3.

Wir verdanken dem Verfasser dieser Schrift eine Reihe von Untersuchungen über Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeitsmassen, die unter virtuoser Handhabung modernster mathematischer Hilfsmittel teils eine Reihe insbesondere von Poincaré plausibel gemachter Sätze zum erstenmal streng begründen, teils Untersuchungen von Liapounoff vereinfachen und verallgemeinern, sodaß eine Reihe bisher unangreifbarer Probleme ihrer Erledigung zugeführt wird.

So ist der Verfasser vielleicht mehr als irgendein anderer berufen, über das im Titel genannte Thema zu sprechen und er hat dies in seiner Leipziger Antrittsvorlesung getan, deren Inhalt in den beiden ersten Kapiteln der vorliegenden Schrift wiedergegeben wird. In diesen führt er uns von Newton bis auf unsere Zeit, die Entwicklung der Himmelsmechanik in ihrer Wechselwirkung mit dem gleichzeitigen Emporblühen der Mathematik schildernd. Der Leser vermißt hier wohl eine stärkere Hervorhebung der Leistungen von Gauß, in dessen Persönlichkeit die beiden Wissenschaften sich am innigsten durchdrungen und gegenseitig befruchtet haben.

Während diese beiden Kapitel gemeinverständlich gehalten sind, bringt das dritte die mathematischen Ansätze des Verfassers zur Lösung des Problems der Gleichgewichtsfiguren. Es wird dabei der in einzelnen Abhandlungen zerstreute Stoff zusammenfassend geordnet, sodaß damit ein Führer gegeben wird, an deren Hand das — keineswegs leichte — Studium dieser Abhandlungen wesentlich erleichtert sein dürfte. Außerdem bringt dieses Kapitel aber noch neue Untersuchungen, und zwar über Gleichgewichtsfiguren rotierender inhomogener Flüssigkeiten, über kleine Schwingungen gravitierender Flüssigkeiten um eine Ruhelage und endlich Probleme der Dynamik „vollkommen inkohärenter Medien“, die als Ansätze zu einer neuen Theorie der Saturnringe zu werten sind.

Es ist in diesem Büchlein eine ungeheure Menge geistiger Energie auf engstem Raume konzentriert, der man mit dem Verfasser von Herzen wünschen wird, daß sie in einem weiteren Kreise von Forschern zur fruchtbaren Auswirkung gelange und den Kreis der heute noch erdrückend zahlreichen ungelösten Probleme auf diesem Gebiete in absehbarer Zeit merklich verengern möge. Für die Wegweiser ins unbekannte Land hat der Verfasser gesorgt, dafür kann er unserer Dankbarkeit gewiß sein. Radon.

J. Stark, Die physikalisch-technische Untersuchung keramischer Kaoline. 145 S. mit 40 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1922. Gz. 4.

Der Verfasser betont in der Einleitung, daß es ihm vor allem darauf ankommt, von der bisher vernachlässigten physikalisch-technischen Seite her an die keramischen Fragestellungen heranzutreten und wählt dazu als zunächst abbauwürdigstes Gebiet das des Haupt-Rohstoffes der Porzellan-

Industrie, nämlich das der Kaoline. Praktisches Ziel ist ihm einerseits die Ausarbeitung technischer Untersuchungsmethoden zur möglichst eindeutigen Feststellung gewisser physikalischen Eigenschaften der Kaoline und andererseits aus dieser Kenntnis heraus, der Ersatz des nordböhmischen Kaolins durch Mischung deutscher Rohstoffe. Beides scheint ihm bis zu einem gewissen Grade gelungen.

Man darf die Schrift weder als Einführung in das behandelte Gebiet, noch als grundlegende Fachabhandlung ansehen, wenn man ihr volle Gerechtigkeit angedeihen lassen will. Vielmehr muß man sie als individuell geschriebene Monographie betrachten, welche mit Bewußtsein eine einseitige, schlaglichtartige Beleuchtung des Gegenstandes erreichen will. Deshalb hat Stark auch weitgehend auf die Berücksichtigung der bestehenden Literatur verzichtet, obwohl man aus einigen Stellen entnehmen kann, daß ihm auch die neuesten deutschen und amerikanischen Arbeiten wohl bekannt sind. Als Monographie ist das Werk zweifellos von großem anregendem Wert und vermag auch dem Fachmann viel zu bieten, der bisher meist nach der chemischen Seite hin eingestellt war.

Segers Ausspruch gegen die alleinseligmachende chemische Gesamt-Analyse muß aus seiner Zeit heraus verstanden werden, welche die rationelle Analyse und eine Wertung der physikalisch-chemischen Eigenschaften noch nicht in sich aufgenommen hatte. Ich glaube Stark richtig zu verstehen, wenn er nicht beabsichtigt, in den gegenteiligen Fehler zu verfallen, sondern wenn er wünscht, daß physikalische Meßmethoden und Anschauungsweisen den ihnen gebührenden Platz in der Keramik einnehmen.

Nach einem kurzen ersten Teil, in welchem der Verfasser auch den Nicht-Fachmann mit den Grundbegriffen der Tonsubstanzen kurz vertraut macht, wendet er sich im zweiten Teil der Untersuchung der physikalisch-technischen Eigenschaften der Kaoline bei Zimmertemperatur zu, welche für die Herstellung der Werkstücke bis zum Brande wesentlich sind. Als ein hauptunterscheidendes Merkmal der einzelnen Kaoline führt er die verschiedene mittlere Korngröße, bestimmt durch ihre Fallgeschwindigkeit in einer Zuckerlösung, ein und findet dazu auch eine Reihe von Beziehungen bei Bestimmung der Wasseraufnahme und -abgabe, Trockeneigenschaften, Bruchfestigkeit, Bildsamkeit u. a. m.

Das wichtige Verhalten der Kaoline und keramischen Massen beim Brennen behandelt der dritte Teil, dessen erster Abschnitt wieder als allgemeine Einführung in die physikalisch-chemischen Vorgänge zu betrachten ist, die reichlich mit den selbständigen Anschauungen des Verfassers durchdrungen sind. Unter anderen bringt Stark den experimentellen Nachweis für einen weiteren Glühverlust des Koalins über 750° durch Entweichen von Kohlensäure und für die Gas-(Wasserdampf)Abgabe des schmelzenden Feldspates bei 1300°. Im folgenden Abschnitt werden Bruchfestigkeit, Porigkeit, Brennschwindung und Glühverlust zwischen 500 und 1100° bzw. 1300° an gebrannten Probekörpern zu Zwecke der Charakterisierung der einzelnen Koaline sowie von Mischungen gemessen und die Ergebnisse in Schaubildern mitgeteilt. Insbesondere die Wirkung des Zusatzes von Feldspat und Quarz sowie von Kalk zu Kaolinen wird ein-

gehend unter Berücksichtigung der Sinterungsvorgänge untersucht. Die Frage der Standfestigkeit wird nur gestreift, wie überhaupt die Eigenschaften der Stoffe bei hohen Temperaturen nicht beschrieben werden.

Auf Grund der in den vorhergehenden Teilen angegebenen charakteristischen Merkmale werden im vierten Teil eine Anzahl ausgewählter deutscher Kaoline nach ihrer Verwendungsmöglichkeit besprochen. Der Verfasser weist darauf hin, daß die meist als unersetzlich gerühmten Eigenschaften des nordböhmischen (Zettlitzer) Kaolins vor allem auf seine günstige mittlere Korngröße zurückzuführen sind, welche sich aber auch durch eine geeignete Mischung deutscher Rohstoffe herstellen läßt. Wenn sich diese Anschauung in der Praxis durchsetzen könnte, so würden wir in unserer keramischen Industrie weitgehend vom Ausland unabhängig, was sehr zu begrüßen wäre.

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Starkschen Buche eine spezielle wichtige Fragestellung der Keramik mit bemerkenswerter Systematik und experimenteller Frische angepackt und auch zweifellos im gewissen Sinne gelöst und in anregender Form dargestellt wurde. Manche Erklärungen und Vergleiche des Verfassers wird man als sehr treffend bezeichnen müssen, wenn man auch bei einigen eine tiefere Berücksichtigung der vielfach komplexen Eigenschaften wünschen möchte. Es ist zu begrüßen, daß dem Verfasser durchweg die Ausschaltung von Fremdworten gelungen ist. Stark bringt einen frischen Geist mit, der gerade von den deutschen Keramikern selbst vielfach angesichts des beängstigenden Aufschwunges der Forschung in Amerika gefordert wurde, andererseits wird der Verfasser in seiner Unbekümmertheit um die Ergebnisse anderer Forscher in Fachkreisen auf manchen Widerstand stoßen. Alles in allem können wir dem Verfasser nur danken, daß er seine starke Arbeitskraft und Kritik einem technisch so bedeutungsvollen und vielfach noch ungelösten Problem zur Verfügung gestellt hat. F. Eckert, Berlin-Lichterfelde.

H. Greinacher, Einführung in die Ionen- und Elektronenlehre der Gase. 8°. 121 S. Mit Figuren. Bern, P. Haupt. 1923. Gz. 4.—.

Das vorliegende Büchlein wendet sich in erster Linie an Studierende der Physik, Elektrotechnik und Medizin, denen es in klarer, leichtverständlicher Weise und fließender Darstellung die allgemeinen Gesetze der Gasionen, die Erscheinungen der thermischen Ionen und der Lichtelektrizität nahebringt. Viele zum Teil recht ins Einzelne gehende Beschreibungen von hübschen Vorlesungsversuchen, gestützt durch gute Abbildungen, fördern das Verständnis und dürften durch manchen praktischen Hinweis auch für Dozenten von Wert sein. Mathematische Entwicklungen sind möglichst einfach gehalten und in ihren Schwierigkeiten so begrenzt, daß sie auch Anfängern ohne weiteres zugänglich sein dürften. Vielleicht könnte das Werk später durch einen Abschnitt über Luftelektrizität erweitert werden. G. Mierdel.

Namen- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.

